

DIE BEEINFLUSSUNG DER RUSSBILDUNG AN ACETYLEN-
SAUERSTOFF-FLAMMEN DURCH ELEKTRISCHE FELDER

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Josef Otterbeck
aus Mülheim a. d. Ruhr

Institut für Physikalische Chemie
der Universität Göttingen

Juni 1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544303_0043

Die Beeinflussung der Rußbildung an Acetylen-Sauerstoff-
Flammen durch elektrische Felder

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Josef Otterbeck
aus Mülheim a.d. Ruhr

Institut für Physikalische Chemie
der Universität Göttingen
Juni 1966



D 7

Referent: Professor Dr. H.Gg. Wagner

Korreferent: Professor Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1966

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. W. Jost und
Herrn Prof: Dr. H.Gg. Wagner, danke ich herzlich für die
Anregung und freundliche Förderung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Versuchsanordnung	10
Beschreibung der beobachteten Effekte	16
Temperaturmessungen	27
Massenspektrometrische Messungen	28
Messungen der Rußkonzentration	30
Strom-Spannungs-Kennlinien	37
Diskussion der Ergebnisse	49
Literaturverzeichnis und Anmerkungen	56

Zusammenfassung

Der Vorgang der Rußbildung unter dem Einfluß elektrischer Felder wird an vorgemischten Acetylen-Sauerstoff-Flammen untersucht, die als flache Flammen bei stark vermindertem Druck brennen. In einem Longitudinalfeld, mit den Feldlinien parallel zur Strömungsrichtung der Flamme wird eine starke und plötzlich einsetzende Abnahme des Rußleuchtens im Flammeninnern festgestellt, wenn die angelegte Spannung einen kritischen Wert übersteigt. Die Richtung des Feldes muß hierbei so verlaufen, daß die Brennoberfläche die negative Elektrode der Feldanordnung bildet. Bei umgekehrter Feldrichtung zeigt sich keine wesentliche Änderung, solange keine Gasentladung auftritt. Eine Temperaturabnahme der Flamme, die als Ursache für das Nachlassen des Rußleuchtens in Frage käme, tritt nicht auf. Massenspektrometrische Messungen ergeben, daß man eine Einwirkung des elektrischen Feldes auf den Reaktionsablauf in der Flamme nicht annehmen kann.

Messungen der Rußkonzentration an ungestörten Flammen und Flammen unter dem Einfluß des Feldes bestätigen die Annahme, daß das Aussetzen des Rußleuchtens mit einem starken Rückgang der Rußkonzentration verbunden ist. In den Strom-Spannungs-Kennlinien rußbildender Flammen erscheint ein starker Stromanstieg, wenn die Rußbildung im Innern der Flamme aussetzt. Die Vorgänge sind der Zündung einer Gasentladung sehr ähnlich, wobei jedoch zunächst keine Elektronen aus der Kathode ausgelöst werden. Aus der Flamme stammende Elektronen erhalten im elektrischen Feld eine zur Ionisierung der Rußteilchen ausreichende Energie. Die freiwerdenden Sekundärelektronen verursachen den starken Stromanstieg.

Die nun positiv geladenen Rußteilchen wandern unter dem Einfluß des Feldes in die Oxidationszone der Flamme und verbrennen dort. Dieser Vorgang wird als Abnahme des Rußleuchtens beobachtet. Diese Form einer Vorentladung, die nicht kontinuierlich in eine reguläre Gasentladung übergeht, wurde nur bei rußbildenden Flammen beobachtet. Eine Verstärkung der Rußbildung erfolgte nur in Gasentladungen, und zwar besonders ausgeprägt, wenn der Brenner als Anode geschaltet ist.

Einleitung

Die langsame Entladung eines Plattenkondensators bei Anwesenheit einer Flamme zwischen den Platten vermittelte die ersten Erkenntnisse über den Stromtransport in Gasen durch geladene Teilchen. Die Ablenkung einer Flamme in einem starken elektrischen Feld zur negativen Elektrode hin veranschaulicht eindrucksvoll die Anwesenheit von Ladungsträgern in der Flamme.

Aus solchen Ablenkversuchen erhielt H.F. Calcote (1) 1949 quantitative Ergebnisse über die Konzentration von Ionen in Kohlenwasserstoff-Flammen bei Normaldruck. Sie beträgt etwa 10^{12} Ionen pro cm. Dieser Wert liegt weit über der Gleichgewichtskonzentration thermisch gebildeter Ionen, für die sich aus der Saha-Gleichung ein Wert von etwa 10^6 pro cm ergibt. Frühere Messungen der Flammen-Leitfähigkeit aus den Jahren um 1930, die H.F. Calcote (1a) in einer Tabelle aufführt, ergaben zwar niedrigere Werte, doch erkannte man auch damals schon den großen Unterschied zu der Gleichgewichtskonzentration.

Die Erklärung dieses Unterschiedes durch "Verunreinigungen" in der Flamme mit wesentlich größerer Ionisierbarkeit wurde allgemein anerkannt. Hiernach hätten aber die anorganischen H_2 - und CO-Flammen eine ähnlich hohe Ionenkonzentration wie die Kohlenwasserstoff-Flammen zeigen müssen, da man bei ihnen die gleichen "Verunreinigungen" annehmen kann. In Wirklichkeit liegen ihre Ionenkonzentrationen weit niedriger, in der Nähe der Gleichgewichtskonzentration. Dieser Unterschied wurde entweder nicht beachtet oder für nicht real gehalten. Inzwischen ist er aber durch eine Anzahl sicherer Messungen belegt, und die darauf beruhende Anwendung im

Wasserstoff-Flammen-Detektor der Gaschromatographie soll in diesem Zusammenhang erwähnt werden.

Auch Rußteilchen, deren Ionisationsenergie von etwa 4 eV tatsächlich sehr niedrig liegt, wurden als Ursache der starken Ionisation in Flammen angesehen. Dies steht jedoch im Gegensatz zu eigenen Beobachtungen, wonach die Leitfähigkeit einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme mit zunehmendem C_2H_2 -Gehalt stark abnimmt. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 1.

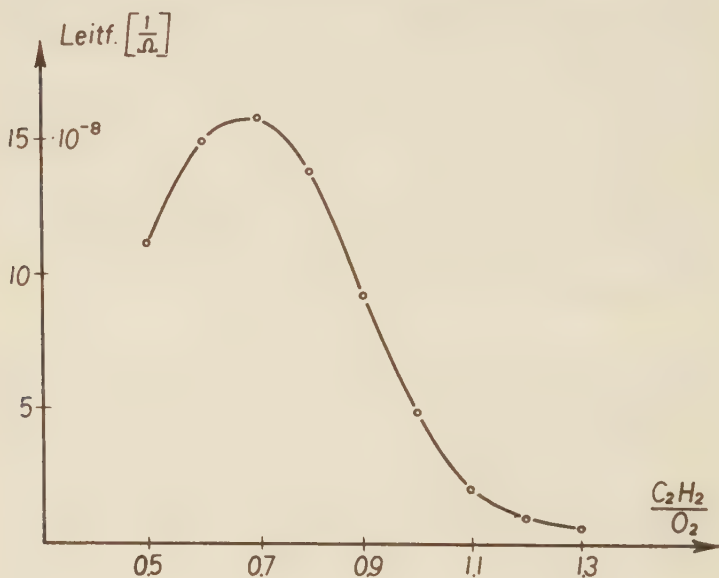


Abb. 1

Abnahme der Leitfähigkeit einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme mit zunehmendem Brennstoffgehalt. Druck: 30 Torr, Strömungsgeschwindigkeit 50 cm/sec.

In den letzten Jahren sind Methoden zur massenspektrometrischen Untersuchung von Flammenionen entwickelt worden. Dadurch wurde es möglich, ihre Konzentrationsprofile und ihre chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Die Ergebnisse führten zu der Erkenntnis, daß chemische Reaktionen vom Typ



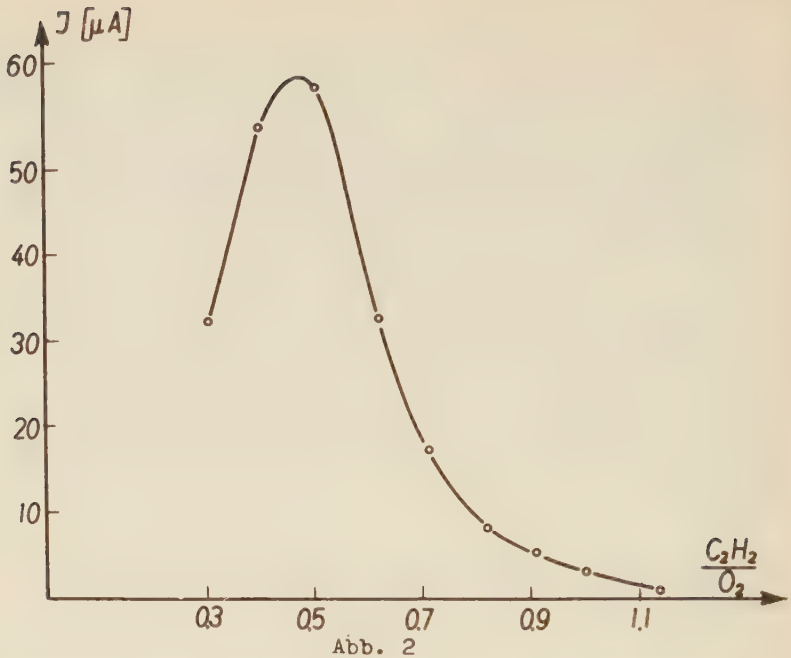
den Hauptanteil der Flammenionen bilden. Reaktionspartner können Atome, Radikale oder Moleküle sein, wobei angeregte Zustände derselben sicher von Bedeutung sind. Die Annahme, daß Chemi-Ionisation die Ursache der hohen Ionenkonzentration in Kohlenwasserstoff-Flammen ist, gilt heute als gesichert.

Die Autoren A. van Tiggelen (2) und T.M. Sugden (3) stimmen mit H.F. Calcote darin überein, daß die Reaktion



als einleitender Schritt für eine Anzahl von Reaktionsfolgen gelten kann, die zu den verschiedenen beobachteten Ionenarten führen. Obwohl das CHO^+ -Ion als sehr kurzlebig angesehen wird, konnte es durch Deckers (4) und später durch Sugden (5) nachgewiesen werden.

Wenn die Bildung des CHO^+ -Ions als einleitender Reaktionsschritt angenommen wird, dann sollte sich eine Abhängigkeit der Ionenkonzentration vom Sauerstoffgehalt der Flamme ergeben. In der Literatur wurden hierüber keine Angaben gefunden. Deshalb wurden einige Versuche ausgeführt, um wenigstens einen qualitativen Überblick über die Ionisierung bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der Flamme zu erhalten. Der Verlauf der Kurve in Abbildung 2 kann in dem oben angegebenen Sinne interpretiert werden.



Der Eigenstrom einer Flamme in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Druck: 5 Torr

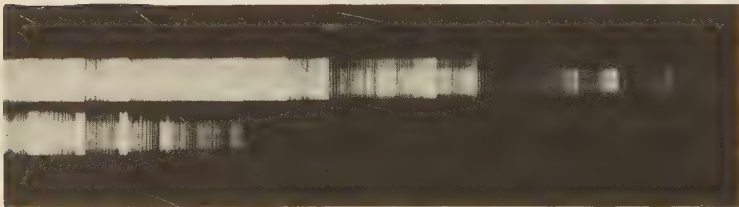


Abb. 3

Emissionsspektrum einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme im Bereich etwa zwischen 1920 und 1660 Å. Oberes Spektrum: Belichtungszeit 20 min, mittleres Spektrum: Belichtungszeit 5 min, darunter Eisenspektrum, Belichtungszeit 1 min

Bei diesen Messungen wurde der Eigenstrom einer Flamme als geeignetes Maß für die Ionenkonzentration angenommen. Dieser Eigenstrom wurde an Niederdruckflammen beobachtet, wenn zwischen dem metallischen Brenner und einem Drahtnetz oberhalb der Flamme ohne äußere Spannungsquelle ein Mikroamperemeter angeschlossen wurde. Die Flamme selbst wirkte als Spannungsquelle. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits im Jahre 1827 von Pouillet beschrieben, wie Gaydon (6) angibt.

Die Entstehung des Stromes hat ihren Grund in dem starken Unterschied der Beweglichkeit von Ionen und Elektronen. Letztere können sehr leicht aus der Oxidationszone, in der sie entstehen, herausdiffundieren. Die trägeren positiven Ionen können diesem Vorgang nicht rasch genug folgen, woraus eine geringe positive Raumladung der Oxidationszone resultiert. Wird zwischen Brenner und Drahtnetz ein Stromkreis geschlossen, so fließt ein Strom in dem Sinne, daß die Raumladung abgebaut wird. Hierbei ist der Brenner auf positivem und das Drahtnetz auf negativem Potential.

Bei der quantitativen Bestimmung der Ionenkonzentration einer Flamme aus dem Eigenstrom müßte berücksichtigt werden, daß ein gewisser Anteil dieses Stromes auch durch Photoeffekt auf der Brenneroberfläche hervorgerufen werden kann. Acetylen-Sauerstoff-Flammen zeigen nämlich bis in den Bereich des Vacuum U.V. eine nicht zu vernachlässigende Emission, wie eigene Messungen ergeben haben. Als Beispiel ist das Emissionsspektrum einer vorgemischten Acetylen-Sauerstoff-Flamme in der Abbildung 3 wiedergegeben. Die Flamme brannte bei Normaldruck in einer Argonatmosphäre, wodurch die störende Sauerstoffabsorption im U.V. stark herabgesetzt werden konnte. Der zur Wellenlängenbestimmung benutzte Eisenbogen brannte

ebenfalls in einer Argonatmosphäre. Das Spektrum wurde mit einem evakuierbaren Gitterspektrographen aufgenommen. Der Einfluß des Photoeffektes auf den Eigenstrom konnte nicht geprüft werden, da keine Brenner aus unterschiedlichen Metallen zur Verfügung standen.

Der Einfluß elektrischer Felder auf Flammen wurde in den frühen Experimenten der Wirkung eines "Ionenwindes" zugeschrieben, wobei man an eine rein mechanische Einwirkung des Feldes auf die Ladungsträger dachte. Später glaubte man, diese Erklärung nicht aufrecht erhalten zu können. Man nahm an, daß die in der Richtung unterschiedliche Einwirkung auf die positiven und negativen Ladungsträger sich gegenseitig aufheben müßte. Eine bessere Erklärung glaubte man darin zu sehen, daß man den Ionen einen erheblichen Einfluß auf den Reaktionsablauf in der Flamme zuschrieb. Aber die im Vergleich zu der Gesamtzahl der reagierenden Moleküle sehr geringe Ionenkonzentration macht diesen Einfluß unwahrscheinlich.

Mit der Feststellung, daß der überwiegende Teil der negativen Teilchen nicht von Ionen, sondern von Elektronen selbst gebildet wird, wurde auch klar, daß die mechanische Einwirkung der schweren Ionen und der leichten Elektronen auf das sie umgebende Gas sich gar nicht kompensieren kann. Daher werden bei der Erklärung des Einflusses elektrischer Felder auf Flammen die rein mechanischen Vorstellungen wieder stärker beachtet.

Zu dem nur geringen Einfluß der Ionen auf den Reaktionsablauf in Flammen soll noch eine eigene Beobachtung mitgeteilt werden. Man kann bei einer Niederdruckflamme eine Gasentladung zünden, die in Längsrichtung die Flamme durchsetzt. Bei einem Betriebsdruck von etwa 5 Torr bedeckte die Entladung die ge-

samte Brenneroberfläche, die gleichzeitig die Kathode der Entladung bildete. Die Flammenfront hatte von der Brenneroberfläche einen Abstand von 5 bis 7 mm, während das negative Glimmlicht dicht auf der Oberfläche auflag. Ein Einfluß der Gasentladung auf die Flammenfront konnte nicht beobachtet werden. Wenn die Ionen bei der Ausbildung der Flammenfront von Bedeutung wären, sollte man ein Vorrücken der Flammenfront in das Gebiet der größten Ionendichte im negativen Glimmlicht beobachten. Bei nicht zu hohen Stromdichten blieben aber die Flammenfront und das negative Glimmlicht immer deutlich voneinander getrennt.

Eine weitere Beobachtung wurde beim Zünden einer Flamme durch eine Gasentladung gemacht. Bei der Zündung senkte sich immer eine Flammenfront von oben her auf den Brenner herab, auf dem sich dann die Flamme stabilisierte. Eine Zündung in der Nähe der Kathode, also im Gebiet der größten Ionendichte, wurde nicht beobachtet. Es ist anzunehmen, daß die Zündung im Bereich der positiven Säule mit ihrer relativ hohen Radikalkonzentration erfolgt.

Wenn auch der Einfluß der Ionen auf den gesamten Reaktionsablauf einer Flamme nur gering sein kann, so ist ihre Bedeutung für die Rußbildung in Flammen nicht ohne weiteres auszuschließen. Immerhin haben Ionen und Rußteilchen in Flammen eine wenigstens größenordnungsmäßig vergleichbare Konzentration. Die schon lange bekannte Tatsache, daß ein gewisser Teil der Rußpartikelchen positiv geladen ist und durch ein elektrisches Feld aus der Flamme gezogen werden kann, läßt die Vermutung eines Zusammenhanges zwischen der Anwesenheit von Ionen und der Rußbildung in Flammen nicht sinnlos erscheinen. Bei einer reaktionskinetischen Auffassung des Rußbildungsprozesses bleibt für die Bedeutung der

Ionen als "Kondensationskeime" der Rußpartikel jedoch nur wenig Raum.

Messungen der Ionen-Konzentrations-Profile an brennstoffreichen oder sogar an rußbildenden Flammen wurden bisher nicht bekannt. Ein Vergleich solcher Profile mit den Ruß-Konzentrations-Profilen könnte wahrscheinlich schon weitgehende Anhaltspunkte für die Klärung des vorliegenden Problems erbringen, ob die Ionen beim Rußbildungsprozeß eine maßgebliche Rolle spielen.

In dieser Situation sollte nun ein möglichst einfaches und gut zu überschauendes Experiment einen Einblick in die betrachteten Zusammenhänge ermöglichen. Die Bildung von Ionen in einer Flamme läßt sich nicht verhindern. Aber durch die Einwirkung eines elektrischen Feldes können ihre Konzentrationsprofile verändert werden. Es sollte sich somit eine Verstärkung oder Abschwächung der Rußbildung feststellen lassen, wenn die Anwesenheit von Ionen beim Rußbildungsprozeß eine Rolle spielt. Dieser Zusammenhang verliert jedoch seine Eindeutigkeit, wenn der Einfluß des elektrischen Feldes nicht auf die Ionen beschränkt bleibt, sondern auch noch eine Nebenwirkung ausgelöst wird, die in den Rußbildungsprozeß eingreift.

Arbeiten über den Einfluß elektrischer Felder auf die Rußbildung in Flammen lagen bis vor kurzem nicht vor. Erst in allerjüngster Zeit erschien eine Veröffentlichung von Weinberg (7), der an Diffusionsflammen einen starken Einfluß elektrischer Felder auf die Rußbildung feststellt. Weinberg schreibt diesen Einfluß ausschließlich der Bedeutung von Ionen als Kondensationskeimen bei der Rußbildung zu, ohne die Einwirkung anderer Prozesse zu diskutieren.

Die eigenen Untersuchungen wurden an flachen vorgemischten Niederdruckflammen ausgeführt. Vorgemischte Flammen haben gegenüber Diffusionsflammen den Vorteil, daß durch verschiedene Mischungsverhältnisse von Brenngas und Sauerstoff zusätzliche Informationen erhalten werden können. Niederdruckflammen sind im Vergleich zu Normaldruckflammen räumlich wesentlich ausgedehnter und ermöglichen Untersuchungen in Teilbereichen der Flamme. Die Versuche wurden an Acetylen-Sauerstoff-Flammen vorgenommen, weil diese Flammen eine sehr starke Rußbildung zeigen und weil durch Arbeiten von K.H. Homann (8) und U. Bonne (9) der Rußbildungsprozeß dieser Flammen schon weitgehend untersucht worden ist. Einige der an diesen Flammen auftretenden Effekte konnten auch an Äthylen- und Benzol-Flammen beobachtet werden. Bei flachen Flammen hat die Anwendung longitudinaler Felder, deren Kraftlinien parallel zur Flammenströmung verlaufen, den großen Vorteil, daß die Symmetrie der Ionenkonzentration, bezogen auf den Flammenquerschnitt, erhalten bleibt. Transversale Felder hingegen können die Verteilung der Ionenkonzentration stark verzerren.

Die unter diesen Gesichtspunkten ausgeführten Versuche erbrachten, daß die Rußbildung in Flammen durch elektrische Felder stark zu beeinflussen ist.

Die Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung bestand aus dem Gaseinlaßteil, dem Brennergehäuse und dem elektrischen Meßteil.

Die verwendeten Gase wurden mit den üblichen Reduzierventilen aus Stahlflaschen entnommen. Nachgeschaltete Druckregler konnten Druckschwankungen in der Gaszuführung ausgleichen und erlaubten ein genaues Einstellen des Vordruckes auf Atmosphärendruck. Zur Kontrolle des Vordruckes dienten Quecksilber-Tauchungen, die auch als Sicherung gegen zu großen Überdruck in der Gaszuführung wirkten. Die zugeführte Gasmenge wurde mit Kapillar-Strömungsmessern bestimmt. Zu ihrer Eichung erwiesen sich Seifenblasen-Strömungsmesser zuverlässiger als Gasuhren. Über Nadelventile konnten die Gasströme dosiert und von Atmosphärendruck auf den Betriebsdruck im Brennergehäuse entspannt werden, der im Bereich zwischen 20 bis 40 Torr lag. Die bis hierher getrennt verlaufenden Gaswege für Sauerstoff und Brenngas wurden in einem Mischrohr zusammengeführt und dem Brenner zugeleitet.

Zum Betrieb von Niederdruckflammen ist es erforderlich, den Brenner in ein vakuumdichtes Gehäuse einzuschließen, aus dem die Flammengase mit einer ausreichend dimensionierten Rotationspumpe soweit abgesaugt werden, bis der gewünschte Betriebsdruck erreicht ist. In einem Metallgehäuse können bei den zu verwendenden Spannungen bis zu 3000 V im Zusammenhang mit den niedrigen Drucken von 20 bis 40 Torr elektrische Durchschläge, Entladungen und andere unkontrollierbare Isolationsfehler an den Spannungsdurchführungen auftreten. Deshalb wurde das Brennergehäuse ganz aus Glas angefertigt. Dies erbrachte außerdem eine sehr gute Beob-

achtbarkeit aller Veränderungen an der Flamme. Das eigentliche Gehäuse ist etwa 35 cm hoch und hat im zylindrischen Mittelteil einen Durchmesser von 12,5 cm. Ein halbkugelförmiges Bodenstück und ein ebenso geformter Deckel enthalten alle notwendigen Durchführungen in Form von Schliffansätzen. Ein Brennerrohr aus Glas ragt von unten her in das Gehäuse. Es trägt an seinem Ende den eigentlichen Brenner. Dieser besteht aus einem trichterförmigen Messingaufsatz, der oben von einer porösen Sinterbronzeplatte abgeschlossen wird. Eingebettet in die 5 mm dicke Sintermetallschicht ist eine Kühlspirale aus Kupferkapillare. Der Durchmesser der Brennerplatte beträgt 7,5 cm.

Der Gehäusedeckel hat in der Mitte einen Aufsatz in der Form eines querliegenden T-Stückes. Die seitliche Abzweigung führt über ein Rohr mit Kühlwassermantel zur Pumpe. Der senkrechte Teil des Aufsatzes enthält die Aufhängung für eine Schutzring-Elektrode. Diese muß eine getrennte Spannungszuführung zum Außenring und zur Innenplatte der Elektrode ermöglichen. Das wurde durch eine koaxiale Zuführung erreicht. Wurden die Innenplatte und der Innenleiter in dieser Aufhängung entfernt, so konnte durch den freigewordenen Raum eine Quarzrohrsonde eingeführt werden. Hiermit lassen sich Gasproben aus dem Inneren der Flamme zur Untersuchung im Massenspektrometer entnehmen. Die Innenplatte und der Schutzring wurden als Netzelektroden ausgeführt, um eine starke Ablenkung der Strömung der Flammengase zu vermeiden.

Die Schutzringanordnung erfüllte einen doppelten Zweck. Einerseits sollte nur der homogene Innenteil des elektrischen Feldes zur Verfügung stehen.

schen Feldes wirksam werden, andererseits sollten auch nur die Veränderungen im ungestörten Mittelteil der Flamme erfaßt werden.

Im Brennergehäuse war keine besondere Zündvorrichtung eingebaut. Eine Gasentladung bei etwa 15 Torr, die mit einer Stromstärke von 20 mA zwischen dem Brenner und der oberen Elektrode brannte, brachte die Flamme zuverlässig zum Zünden.

Die drei Gehäuseteile Bodenstück, zylindrischer Mittelteil und Deckel hatten angearbeitete plangeschliffene Flansche. Zwischen diese Flansche wurden Rundschnur-Dichtungen aus Perbunan eingelegt. Die drei Teile wurden einfach aufeinandergesetzt und in einem Gestell aus Dexion-Schienen zusammengehalten.

Anfänglich trat in der Flamme ein störendes Flackern auf. Es konnte durch Einfüllen von Raschig-Ringen in das Brennerrohr beseitigt werden. Dies verhinderte aber die vollständige Durchmischung des Sauerstoffes mit dem Brenngas, so daß sich auf dem Brenner ein Quergradient im Mischungsverhältnis einstellte. Die Flamme zeigte auf der einen Seite schon starkes Rußleuchten während sie auf der entgegengesetzten Seite noch mit Sauerstoffüberschuß blauleuchtend brannte. Dieses Verhalten war eigentlich unerwünscht, ermöglichte aber in einem Falle eine besonders gute Beobachtung des Flammeninneren, da ja auf einer Seite das Rußleuchten fehlte. Diese Erscheinung ließ sich durch Vorschalten eines Mischrohres beseitigen.

Das Schaltbild des elektrischen Teiles zeigt die Abbildung 4.

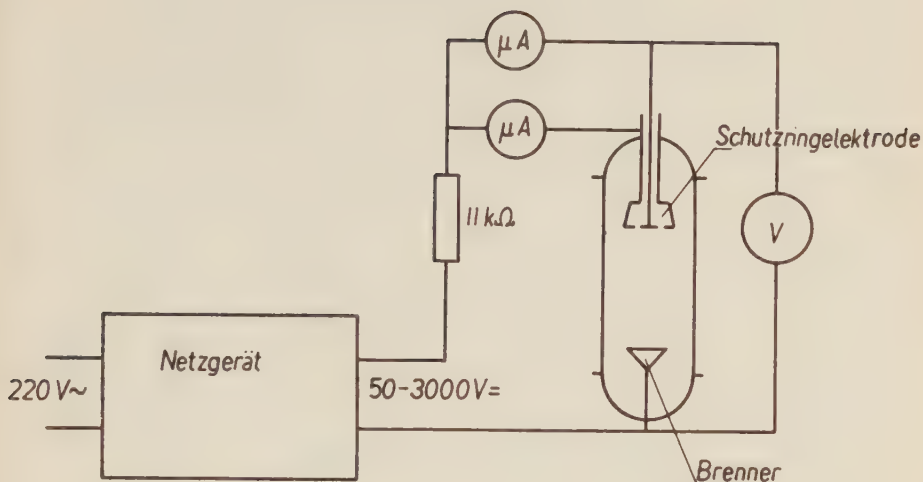


Abb. 4

Schaltbild des elektrischen Meßteils zur Bestimmung der Strom-Spannungs-Kennlinie bei Niederdruckflammen.

Als Spannungsquelle wurde ein mit Gleichrichterröhren ausgerüstetes Hochspannungsnetzgerät verwendet. Ein Regeltrafo im Primärkreis des Hochspannungstransformators erlaubte

eine kontinuierliche Spannungsänderung zwischen 50 und 3000 Volt. Bei der Maximalspannung lieferte das Gerät noch etwa 50 mA, und war gegen kurzfristige Überlastungen nicht empfindlich. Daher konnte ein niedriger Ballastwiderstand von 11 K gewählt werden. Die angelegte Spannung wurde direkt zwischen den beiden Elektroden gemessen. Bis 8000 V wurde ein hochohmiges Röhrenvoltmeter benutzt. Höhere Spannungen wurden mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen. Die Bedeutung der Schutzring-Anordnung wurde bereits erläutert. Sie liefert jedoch nur dann einwandfreie Meßwerte, wenn der Schutzring und die Mittelplatte wirklich auf gleichem Potential liegen. Da die zur Messung der Stromanteile von der Innenplatte und vom Außenring verwendeten Mikroamperemeter etwa den gleichen Innenwiderstand hatten, war diese Voraussetzung erfüllt. Mit einem Voltmeter konnte keine Potentialdifferenz zwischen dem Ring und der Platte gemessen werden.

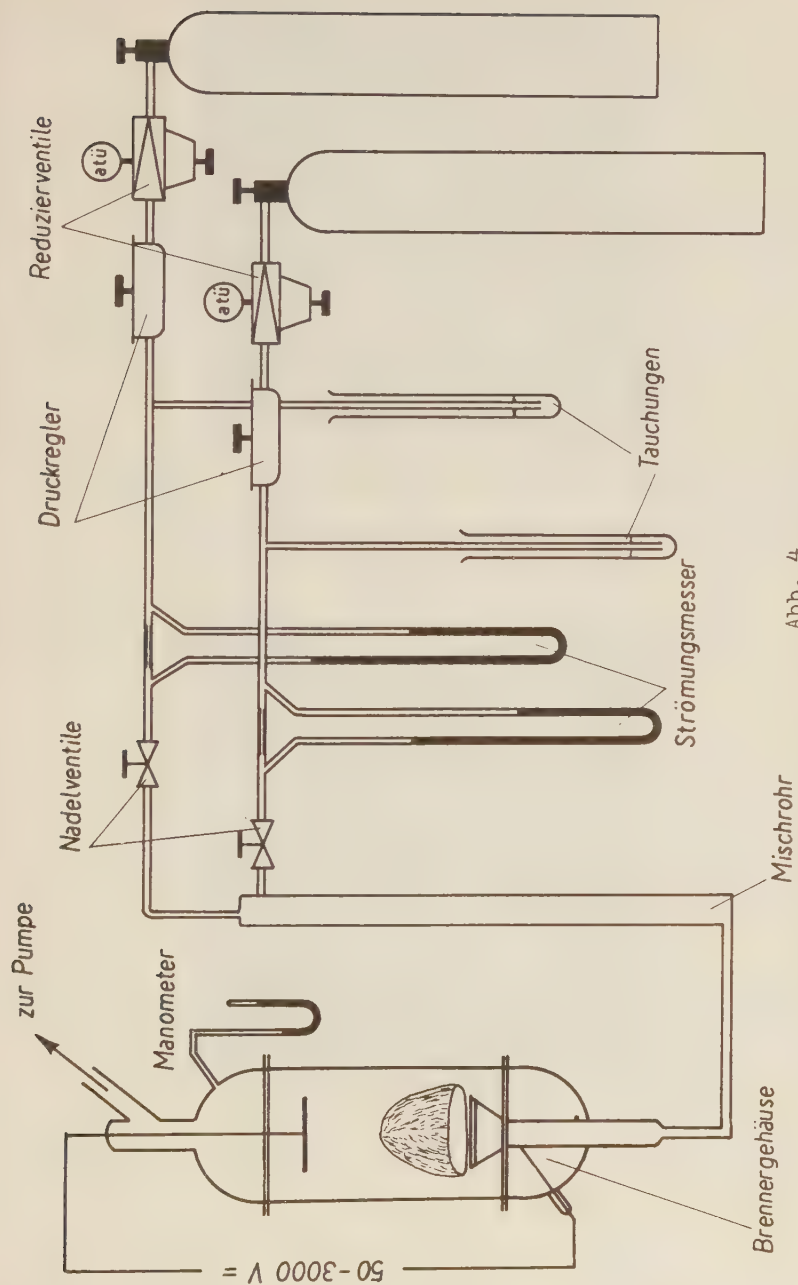


Abb. 4

Übersichtsskizze über den Versuchsaufbau

Die Beschreibung der beobachteten Effekte

Man kann eine Flamme der Einwirkung eines elektrischen Feldes dadurch aussetzen, daß man zwischen der Metallplatte des Brenners und einem Metallnetz oberhalb der Flamme eine Gleichspannung anlegt. In diesem "Plattenkondensator" ist die Flamme von einem Longitudinalfeld durchsetzt. Der Brenner soll zunächst mit dem negativen Pol und das Drahtnetz mit dem positiven Pol der Spannungsquelle verbunden sein.

An einer rußenden Acetylenflamme beobachtet man bei mittleren Feldstärken unter 35 V/cm keine Veränderung. Bei Erhöhung der Feldstärke zeigt sich ein leichter Rückgang der Rußbildung. Wird ein kritischer Wert der Feldstärke erreicht, der in einem typischen Beispiel etwa 50 V/cm betrug, so setzt plötzlich die Rußbildung im Innern der Flamme aus. Eine etwa anderthalb Zentimeter dicke Zone des Flammenrandes bleibt jedoch rußend. Ihre Leuchtdichte ändert sich nicht merklich, insbesondere nimmt sie nicht zu. Diese Randzone hebt sich von dem nicht mehr leuchtenden Innenraum der Flamme durch eine deutliche Trennungslinie ab. Es zeigt sich kein diffuser allmählicher Übergang zwischen dem "entleuchteten" Flammenkern und dem leuchtenden Flammenrand. Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die hier beschriebene Erscheinung.

Erhöht man die Feldstärke über den kritischen Wert, bei dem das Aussetzen der Rußbildung auftritt, so zeigt die Flamme zunächst keinerlei Veränderung. Erst bei noch höheren Feldstärken erfolgt ein elektrischer Durchschlag und die Zün-

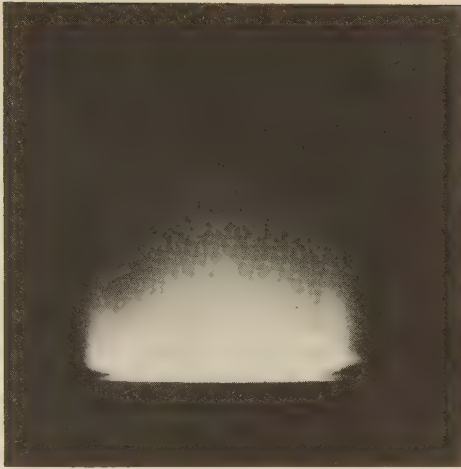


Abb. 6

Eine rußende Acetylen-Sauerstoff-Flamme ohne Feldeinwirkung



Abb. 7

Die gleiche Flamme im elektrischen Feld zeigt im Flammeninneren stark verminderte Rußbildung. Angelegte Spannung: 900 V

dung einer regulären*Gasentladung. Die Zündspannung dieser Entladung hängt von den Versuchsbedingungen wie Betriebsdruck, Gemischzusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit der Flamme ab.

Auf der Brenneroberfläche erscheint bei der Zündung ein etwa ein Millimeter großer Kathodenleuchtfleck. Von diesem ausgehend zieht sich eine leuchtende Rußspur von einigen Millimetern Breite senkrecht nach oben. Es ist bemerkenswert, daß, abgesehen von dieser Rußspur, der Flammkern weiterhin kein Rußleuchten zeigt. Die Einwirkung des elektrischen Feldes auf die Flamme bleibt also erhalten. Diesen Vorgang zeigt die Abbildung 8.

Der hier beschriebene Effekt wurde unter verschiedenen Versuchsbedingungen in unterschiedlicher Erscheinungsweise beobachtet. Insbesondere die Strömungsgeschwindigkeit, die Gemischzusammensetzung und der Druck hatten einen großen Einfluß.

Die Strömungsgeschwindigkeit wirkte sich auf die kritische Spannung und auf das plötzliche Einsetzen des Effektes aus. Zunächst wird bei einer Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit die kritische Spannung zu höheren Werten hin verschoben. Während sie bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 58 cm/sec einen Wert von 760 V hat, tritt sie bei 45 cm/sec erst bei 930 V auf. Bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten ist eine

* Mit der Bezeichnung reguläre Gasentladung soll ausgedrückt werden, daß es sich um eine Entladung mit dem üblichen Kathodenmechanismus handelt, im Gegensatz zur Dunkel- oder Townsendentladung. Eine Unterscheidung zwischen normaler, anormaler und behinderter Entladung soll nicht gemacht werden.

kritische Spannung nicht mehr zu beobachten, denn der Effekt setzt nicht mehr plötzlich ein, sondern die Abnahme der Rußbildung erfolgt mit zunehmender Spannung allmählig. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 cm/sec setzt sie erst mit etwa 1220 V ein. Zwischen 35 und 25 cm/sec ist auch bei Spannungen von 2500 V keine Abnahme der Rußbildung mehr zu sehen. Auch die Zündung einer Gasentladung, die bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten im Anschluß an das Aussetzen der Rußbildung auftrat, kam hier trotz der hohen Spannungen nicht mehr zustande. Die Abbildung 9 gibt einen Überblick über den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit.

Die Gemischzusammensetzung zeigte einen ähnlichen Einfluß wie die Strömungsgeschwindigkeit. Bei einer schwach rußenden Flamme mit einem Mischungsverhältnis $C_2H_2/O_2 = 1$ wurde ein langsamer Übergang vom rußenden zum nicht rußenden Zustand beobachtet. Wurde das Mischungsverhältnis zwischen 1 und 1,2 geändert, so trat mit zunehmender Rußbildung das Aufhören des Rußleuchtens schärfer ein. Die kritische Spannung erniedrigte sich von 1200 V auf 850 V. Sie stieg mit Fetterwerden der Flamme wieder an, wobei das Rußleuchten zwar noch plötzlich, aber nicht mehr so stark, abnahm. War das Mischungsverhältnis größer als 1,3 so trat der Effekt nur noch nach der Zündung einer regulären Gasentladung auf. Bei sehr stark rußenden Flammen zeigte sich auch in Verbindung mit einer Gasentladung keine Änderung des Rußleuchtens mehr. Bei diesen Beobachtungen wurde eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 50 cm/sec gewählt.

Die Abhängigkeit vom Druck ergab folgenden Zusammenhang:



Abb. 8
Gasentladung mit Kathodenfleck auf der Brenneroberfläche bei einer rußenden Flamme.

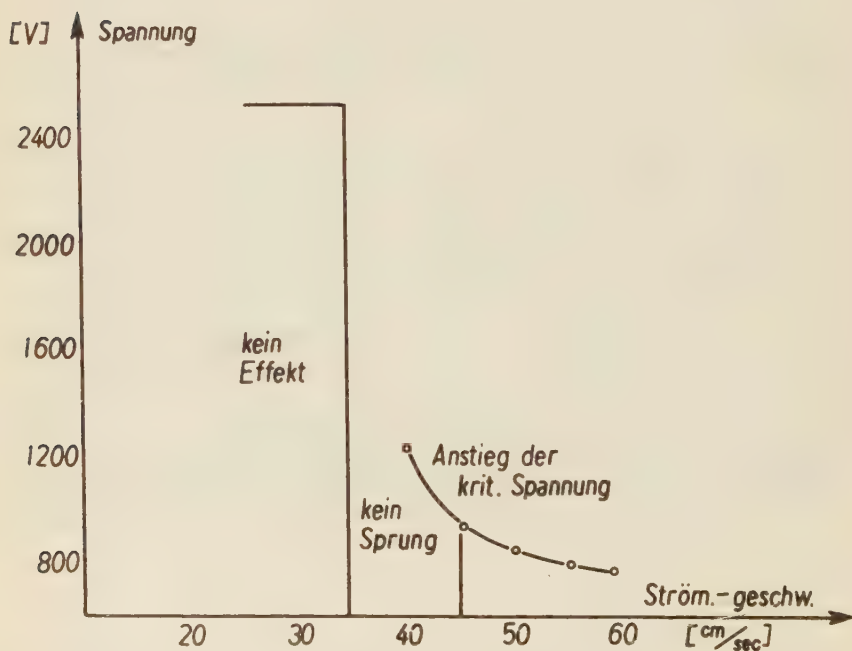


Abb. 9
Übersicht über das Aussetzen der Rußbildung bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, Druck: 30 Torr, Mischungsverhältnis: 1,25

Bei niedrigen Drucken, unter 20 Torr, war kein Feldeinfluß zu beobachten, auch dann nicht, wenn eine Gasentladung auftrat. Zwischen 20 und 26 Torr zeigte sich ein deutlicher Übergang zwischen dem normal rußenden und dem schwach rußenden Zustand der Flamme. Mit steigendem Druck wurde die Beobachtbarkeit des Effektes immer besser, und konnte bis zu Drucken von etwa 80 Torr verfolgt werden. Darüber hinaus wurden wegen der zunehmenden Wärmebelastung der Glasapparatur keine Versuche mehr gemacht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten, niedrigen Drucken und großen Rußkonzentrationen der Effekt nicht auftritt, während höhere Strömungsgeschwindigkeiten und höhere Drucke bei mäßiger Rußbildung der Flamme den Effekt begünstigen.

Zur Prüfung des Einflusses der Feldsymmetrie wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Elektrodenanordnungen ausgeführt. In der normalen Anordnung bildeten die Brenneroberfläche und ein im Abstand von 15 cm darüber angebrachtes Drahtnetz die Elektroden für ein homogenes elektrisches Feld. Im einzelnen wurde das Drahtnetz ausgetauscht gegen eine Spitzenelektrode mit gleichem Abstand von der Flamme, gegen eine Stabelektrode, die bis in die Rußbildungszone der Flamme eintauchte, gegen eine Ringelektrode, die in Höhe der Rußbildungszone die Flamme umschloß und schließlich gegen eine Zylinderelektrode, die als Drahtnetz in den Mittelteil des zylindrischen Brennergehäuses eingesetzt war und den gesamten Brenner- und Flammen-Bereich umschloß.

Als wichtigstes Ergebnis der Versuchsreihe sei hier festgehalten, daß nur dann eine Abnahme der Rußbildung zu beob-

achten war, wenn der Brenner den negativen Pol der Feldanordnung bildete. Nur in der normalen Anordnung und in der Anordnung mit der Spitzenelektrode, die ebenfalls einen relativ großen Abstand von der Brenneroberfläche hatte, zeigt sich das plötzliche Aussetzen der Rußbildung. In den übrigen Anordnungen war die Unterdrückung des Rußleuchtens weniger ausgeprägt. Eine grundsätzliche Änderung des Verhaltens einer Flamme bei der Einwirkung elektrischer Felder konnte durch eine veränderte Feldsymmetrie nicht bewirkt werden. Bei keiner der verschiedenen Feldanordnungen war es möglich, die Rußbildung im Flammenrand und im Flammeninneren zu unterdrücken (Stabelektrode) oder die Abnahme der Rußbildung nur im Flammenrand zu bewirken (Ringelektrode).

Diese Versuche sollten zeigen, ob eine rein mechanische Einwirkung des elektrischen Feldes auf geladene Rußteilchen anzunehmen sei, wodurch die Rußteilchen vom Inneren der Flamme zum Rand hin abgedrängt würden. Da aber stark konvergente und stark divergente Felder qualitativ das gleiche Erscheinungsbild an der Flamme bewirkten, ist diese Erklärung nicht anzunehmen. Messungen zu diesem Punkt sollen später behandelt werden. Diese Versuche zeigen jedoch, daß die Anordnung der Kathode, hier die Brenneroberfläche, in unmittelbarer Nähe der Oxidationszone der Flamme für das Auftreten des Effektes von großer Bedeutung ist, während die Lage und Gestalt der Anode im Bereich des verbrannten Gasgemisches nur einen geringen Einfluß hat.

Auch der Einfluß transversaler Felder wurde geprüft. Dazu wurden zwei scheibenförmige Elektroden mit einem Durchmesser von 30 mm seitlich neben dem Brenner in der Höhe der Oxi-

tionszone angebracht. Infolge der großen Ionenkonzentration in der Flamme bildete sich schon bei niedrigen Spannungen, bevor ein Einfluß auf die Rußbildung zu beobachten war, in den kleinen Zwischenräumen zwischen den Elektroden und dem metallischen Brenner eine Gasentladung, wodurch ein weiterer Einfluß auf die Oxidationszone unterbunden wurde. Ein Brenner aus nicht leitendem Material, der diese Störung beseitigt hätte, stand nicht zur Verfügung. Wenn die beiden Elektroden höher gesetzt wurden, so durchdrang das transversale Feld nur noch das verbrannte Gasgemisch und ein Einfluß auf die Rußbildung war nicht festzustellen, solange sich keine reguläre Gasentladung bildete. Dieser Fall soll später noch besprochen werden.

Die bisher beschriebenen Beobachtungen bezogen sich auf einen Feldverlauf, bei dem der Brenner auf negativem Potential und die Gegenelektrode auf positivem Potential lag. Bei umgekehrter Feldrichtung zeigte die Flamme unter dem Einfluß des elektrischen Feldes nur sehr geringe Veränderungen. Selbst bei angelegten Spannungen über 2000 V war nur eine geringe Streckung der gesamten Flamme zu beobachten, wobei ihr Rand höchstens um einige Millimeter zur Mitte hin verschoben wurde. Eine Änderung der Lage, der Gestalt oder der Leuchtdichte der Rußbildungszone konnte nicht beobachtet werden. Die Zündung einer Gasentladung trat bei positiv gepoltem Brenner erst bei wesentlich höheren Spannungen auf. Im Vergleich zur Feldrichtung mit negativ gepoltem Brenner ergab sich eine Differenz der Zündspannung von 600 - 800 V.

Wenn eine Gasentladung zündete, zeigte sich im Gegensatz zu der vorher beschriebenen Gasentladung mit dem Brenner

als Kathode eine völlig andere Erscheinung. Jetzt nahm die Entladung einen wesentlich größeren Querschnitt ein. Unter geeignet gewählten Versuchsbedingungen war sie stabil. Typische Bedingungen hierfür waren: Strömungsgeschwindigkeit ca. 40 cm/sec, Druck 25 Torr und Mischungsverhältnis $C_2H_2/O_2 = 0,95$. Hierbei zeigt die Flamme selbst noch keine Rußbildung. Aber in der positiven Säule der Gasentladung erschien eine hell leuchtende Rußzone. Die beiden Abbildungen 10 und 11 geben diese Beobachtung wieder. Die Rußzone war in der Art einer zweiten Flamme stabilisiert und von der eigentlichen nicht rußenden Flamme durch einen dunklen Zwischenraum deutlich getrennt. Sie schwebte in der Form einer "Rußkrone" völlig ruhig über der Flamme. Auch an schwach rußenden Flammen konnten entsprechende Beobachtungen gemacht werden, wobei das Rußleuchten in der Flamme selbst sich nicht änderte. Bei stärker rußenden Flammen ließ sich die zweite Rußbildungszone nicht stabilisieren. Die Gasentladung brannte dann sehr instabil, und zwischen der Flamme und dem Drahtnetz als Kathode erschien im verbrannten Gasgemisch eine mehrere Zentimeter dicke Zone, die heftig flackerte und intensives Rußleuchten zeigte.

Wenn ein transversales Feld oberhalb der Rußbildungszone das verbrannte Gasgemisch durchsetzte, dann konnte bei der Zündung einer Gasentladung der gleiche Vorgang beobachtet werden. Auch hier bildete sich in der positiven Säule eine zweite Rußbildungszone. Bei dieser Elektrodenanordnung könnte von oben her eine Sonde in die zweite Rußbildungszone eingeführt und dadurch der Rußbildungsprozeß in einer Gasentladung massenspektrometrisch untersucht werden. In der bestehenden Versuchsanordnung war eine solche Untersuchung nicht möglich.



Abb. 10

Eine nicht rußende Flamme ohne Feldeinwirkung



Abb. 11

Die gleiche Flamme von einer Gasentladung durchsetzt, mit der Brenneroberfläche als Anode. Die Rußkrone ist von der eigentlichen Flamme deutlich getrennt.

In der Absicht, den Einfluß eines Gases mit großer Elektronenaffinität auf die Rußbildung festzustellen, wurden dem Frischgas einige Prozent Chlor beigemischt. Durch das starke Eigenleuchten des Chlors in der Flamme war die Änderung des Rußleuchtens nicht sicher zu beobachten. Ein starker Einfluß des Chlorzusatzes kann aber mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Aus dem hier beschriebenen Verhalten einer Flamme unter Einfluß eines elektrischen Feldes ließ sich jedoch noch keine befriedigende Erklärung der aufgeführten Erscheinungen gewinnen. Lediglich die Annahme, daß ein Herausdrängen geladener Rußteilchen aus dem Flammeninneren zum Rand hin unter dem Einfluß elektrischer Felder die Abnahme des Rußleuchtens bewirken könne, wurde ausgeschlossen. Durch die im folgenden zu behandelnden Meßergebnisse konnten einige weitere Erklärungsmöglichkeiten ausgeschlossen und schließlich die für die Erklärung wesentlichen Ergebnisse erhalten werden.

Meßergebnisse

Temperaturmessungen

Unter der Voraussetzung, daß relativ geringe Temperaturänderungen in der Flamme vom Auge des Beobachters als starke Helligkeitsunterschiede des Rußleuchtens wahrgenommen werden können, erschien es möglich, den beobachteten Effekt auf eine Temperaturänderung infolge der Einwirkung des elektrischen Feldes zurückzuführen. Deshalb wurde ein Pt-PtRh-Thermoelement, eingeschlossen in eine Quarzkapillare, parallel zur Brenneroberfläche aufgespannt. Der Abstand zum Brenner betrug 10 mm. Da nur die Messung von Temperaturänderungen notwendig war, konnte auf eine Kompensation der Wärmeableitung durch das Thermoelement verzichtet werden. Auch die verstärkte Abstrahlung des Thermoelementes, bedingt durch eine Rußschicht auf seiner Oberfläche, wurde nicht berücksichtigt. Daher sind die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Werte nicht die wirklichen Flammentemperaturen, sondern Temperaturen des Thermoelementes. Diese Abweichung kann jedoch bei der Messung geringer Temperaturunterschiede unberücksichtigt bleiben.

t ohne Feld °C	t mit Feld °C	t °C
1255	1255	0
1252	1252	0
1250	1250	0
1254	1251	-3
1254	1252	-2
1253	1252	-1
1247	1244	-3
1246	1244	-2
1243	1244	+1
1241	1240	-1

Tab. 1

Temperaturmessungen an einer rußenden Acetylen-Sauerstoff-Flamme mit und ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes. Drei Versuche mit je drei bzw. vier Ablesungen.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist unter der Einwirkung des elektrischen Feldes keine Temperaturänderung feststellbar, die aus dem Schwankungsbereich der Einzelmessungen herausfällt. Es kann daher angenommen werden, daß die beobachtete Abnahme des Rußleuchtens auf eine Abnahme der Rußbildung zurückzuführen ist.

Massenspektrometrische Messungen

Mit Hilfe massenspektrometrischer Analysen des Gasgemisches in der Rußbildungszone sollte versucht werden, festzustellen, ob bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes der Reaktionsablauf in der Flamme sich ändert und dadurch die Abnahme der Rußbildung zu erklären sei. Durch eine Quarzrohr-Sonde wurden Gasproben aus dem Bereich der Flamme entnommen, wo die normale Reaktion des Gasgemisches noch nicht beendet ist, aber die Rußbildung schon merklich eingesetzt hat. Über einen Y-Hahn konnten nacheinander zwei Proben entnommen werden, ohne die Versuchsbedingungen zu ändern. Es wurden abwechselnd zwei Blindproben, beide ohne Feldeinwirkung, und zwar Meßproben, die erste mit die zweite ohne Feldeinwirkung entnommen. Die Proben wurden in Rundkolben aus Glas aufgefangen. Hierzu wurden die Kolben zunächst gut vorevakuiert, sodann über einen Schliffhahn mit der Sonde verbunden und über einen zweiten Hahn an eine Vacuum-Schieber-Pumpe angeschlossen. Mehrere Minuten lang durchströmte das abgesaugte Gasgemisch den Kolben. Bei einem Druck von 30 Torr im Brennergehäuse stellte sich im Probekolben ein Druck von etwa 5 Torr ein. Durch gleichzeitiges Schließen beider Hähne wurde der Kolben von der Sonde und von der Pumpe getrennt. Die so entnommenen Proben wurden anschließend in einem Atlas Massenspektrometer vom Typ CH4 analysiert.

Dieses Gerät hatte eine Kompensationseinrichtung, mit der die Konzentrationsverhältnisse einiger charakteristischer Bestandteile der Gasproben, nämlich die Verhältnisse:

$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$, $\frac{\text{C}_2\text{H}_2}{\text{CO}_2}$ und $\frac{\text{C}_4\text{H}_2}{\text{C}_2\text{H}_2}$ mit großer Genauigkeit gemessen werden

konnten. Es wurde mit der Möglichkeit gerechnet, daß durch die Einwirkung des elektrischen Feldes sich das CO/CO_2 -Verhältnis zu größerer CO -Konzentration hin verschieben könnte und dadurch für die Gesamtreaktion mehr Sauerstoff zur Verfügung sei, wodurch die Rußbildung unterdrückt würde. Die Unterschiede in den Konzentrationsverhältnissen aus den Proben mit und ohne Feldeinwirkung waren jedoch nicht groß genug, um diese Annahme zu bestätigen. Sie lagen innerhalb des Schwankungsbereiches der Meßwerte bei den Blindproben.

Mit einer in (8) beschriebenen Versuchsanordnung lassen sich neben den stabilen Reaktionprodukten auch in der Flamme vorkommende Radikale massenspektrometrisch bestimmen. Durch eine trichterförmige Quarzsonde wird ein Gasstrahl aus der Flamme abgesaugt. Die Sondenspitze ist so geformt, daß der ins Hochvacuum eintretende Molekularstrahl nicht mit der Sondenwand in Kontakt kommt. Dadurch wird eine weitere Reaktion der Radikale an der Wand vermieden. Ein aus der Mitte des Gasstrahles ausgeblendeter Teil tritt direkt in die Ionenquelle des unmittelbar an das Absaugesystem angeschlossenen Flugzeit-Massenspektrometers (Bendix Typ 14/100) ein.

Das Brennergehäuse dieser Apparatur war aus Metall und die Durchführung des Brenners war vom Gehäuse nicht elektrisch isoliert. Es konnte lediglich durch ein seitliches Fenster eine kurze stabförmige Anode isoliert eingeführt werden, während das gesamte Brennergehäuse und der Brenner selbst

auf Kathodenpotential lag. Dadurch ergab sich im Inneren des Gehäuses ein völlig unübersichtlicher und stark verzerrter Feldverlauf. Trotzdem konnte bei Anlegen einer Spannung eine deutliche Abnahme des Rußleuchtens festgestellt werden, wobei aber ein plötzliches Einsetzen des Effektes nicht mehr auftrat. Dies entspricht den Beobachtungen an der Glasapparatur bei stark inhomogenem Feldverlauf.

Da in rußbildenden $C_2H_2-O_2$ Flammen Polyacetylene und Kohlenwasserstoff-Radikale, wie z.B. C_2H und C_4H eine wichtige Rolle spielen (8), sollte der Einfluß eines elektrischen Feldes auf deren Konzentrationen untersucht werden. Ihre massenspektrometrische Bestimmung ergab keinen Unterschied zwischen der ungestörten Flamme und der Flamme unter Feldeinwirkung. Hieraus kann unter Beachtung einer gewissen Unsicherheit der Messungen geschlossen werden, daß ein elektrisches Feld auf den Rußbildungsprozeß selbst keine Einwirkung ausübt, sondern daß der Feldeinfluß sich nur auf die mehr oder weniger fertigen Rußteilchen erstreckt.

Messungen der Rußkonzentration

Die hier verwendete Absaugevorrichtung ließ sich auch zur Bestimmung der Rußkonzentration in der Flamme verwenden. Durch die spezielle Formgebung der Sonde blieben die aus der Flamme mitabgesaugten Rußteilchen innerhalb des sich frei ausbreitenden Gasstrahls und lagerten sich nicht auf der Innenwand der Sonde ab. Erst ein in den Strahl gebrachter Objektträger aus Glas fing die Rußteilchen auf. Die hierdurch hervorgerufene Schwärzung des Glases wurde photometriert und diente als Maß für die relative Rußkonzentration.

Eine Prüfung der aufgefangenen Rußschicht unter dem Mikroskop bei 200-facher Vergrößerung ergab, daß die Schicht völlig homogen war und keine Löcher oder Flecken zeigte, die beim Photometrieren falsche Extinktionswerte ergeben hätten. Die Extinktionsmessungen wurden mit einem Zeiss-Photometer Typ PMQ II mit vorgeschaltetem Monochromator ausgeführt. Die Wellenlänge des Monochromatorlichtes betrug $600 \text{ m}\mu$. Die Messungen wurden gegen eine durch Abdecken von der Rußbelegung freigehaltene Stelle des Objektträgers als Standard durchgeführt.

Zunächst wurde eine Meßreihe mit unterschiedlicher Auffangzeit ohne Feldeinwirkung bei sonst gleicher Einstellung der Flammendaten ausgeführt. Die hieraus erhaltenen Extinktionen wurden gegen die Auffangzeit aufgetragen, um festzustellen, wie gut die Meßwerte eine Gerade annähern. Diese Eichgerade ist in der Abbildung 12 wiedergegeben. Hieraus kann entnommen werden, daß man bei diesen Messungen mit einem mittleren Fehler von etwa 5 % zu rechnen hat. Der Grund hierfür liegt in der nicht besser zu erzielenden Reproduzierbarkeit der Flammendaten und in den von Fall zu Fall unterschiedlichen Vacuumbedingungen im Absaugsystem. Zwischen je zwei Messungen mußte nämlich zum Einsetzen eines neuen Objektträgers die Flamme gelöscht und der Vacuumteil der Apparatur geflutet werden.

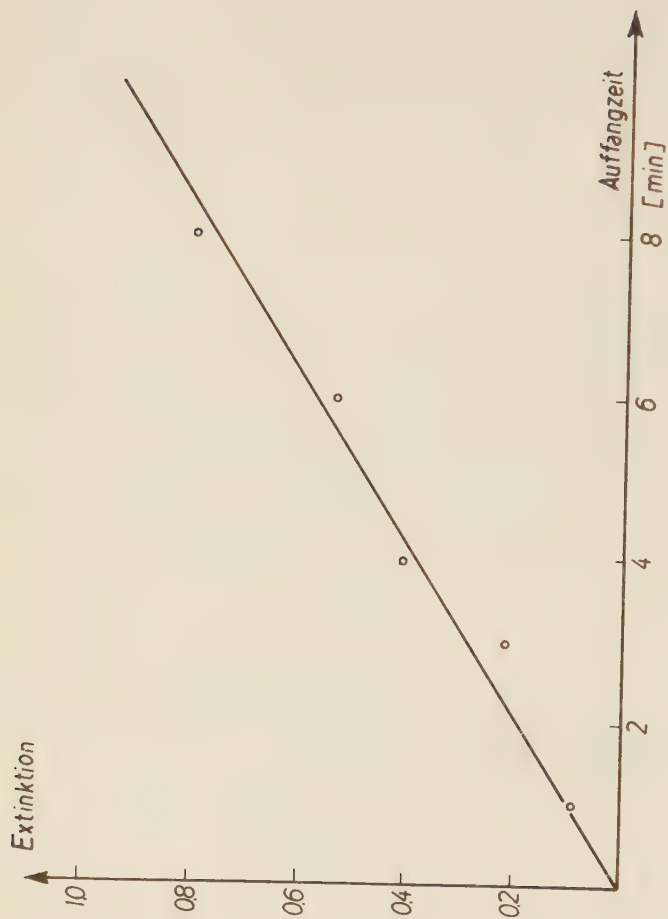


Abb. 12
Eichgerade für die Rußkonzentrationsbestimmung

Bei der Messung der Rußkonzentration in Abhängigkeit von der angelegten Spannung mußten mit abnehmender Rußbildung die Auffangzeiten jeweils soweit verlängert werden, daß die daraus sich ergebenden Extinktionen im mittleren Bereich der Eichgeraden lagen. Die auf gleiche Auffangzeiten umgerechneten Extinktionswerte wurden als relatives Maß für die Rußkonzentration genommen. Ihre Angabe in % bezieht sich auf die Rußkonzentration in der ungestörten Flamme zu 100 %. Die Meßergebnisse von zwei Flammen bei unterschiedlichem Druck von 20 und 30 Torr sind in der Abbildung 13 zusammengefaßt.

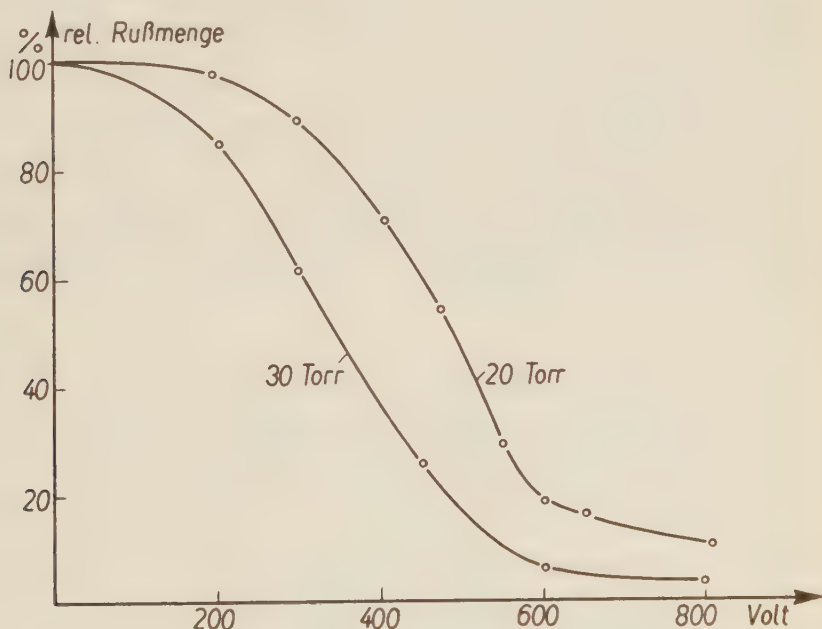


Abb. 13

Rußkonzentration in Abhängigkeit von der angelegten Spannung für zwei Flammen bei verschiedenem Druck, Strömungsgeschwindigkeit: 50 cm/sec, Mischungsverhältnis: 1,25, Höhe über dem Brenner: 20 mm

In dieser Kurve erscheint kein scharfkantiger Abfall der Rußkonzentration wie er aus der Beobachtung des plötzlichen Aussetzens der Rußbildung zu erwarten wäre. Die starke Unsymmetrie des elektrischen Feldes in dieser Versuchsanordnung wurde bereits als Erklärung hierfür angegeben. Die beträchtliche Abnahme der Rußkonzentration auf 3,5 % der Anfangskonzentration kommt jedoch klar zum Ausdruck. Hiermit ist der Einfluß elektrischer Felder auf die Rußbildung experimentell bestätigt.

In gleicher Weise wurde auch die Rußkonzentration am Flammenrand bestimmt. Hierbei wurde ebenfalls eine Abnahme der Rußkonzentration auf ca. 55 % des Anfangswertes ohne Feldeinfluß gefunden. Analog zu der Beobachtung eines verminderten Einflusses bei fetteren Flammen, ist auch hier die Einwirkung des Feldes auf den stärker rußenden Flammenrand nicht so groß wie im weniger rußenden Flammenkern. Die schon vorher aus den Beobachtungen erschlossene Annahme, daß der Ruß unter der Feldeinwirkung nicht einfach aus dem Flammeninneren zum Rand hin abgedrängt würde, stimmt mit dem experimentellen Ergebnis überein.

Bei diesen Messungen mußte die Einwirkung des elektrischen Feldes über längere Zeit - etwa 15 Minuten - aufrechterhalten bleiben. Dabei hatte sich auf der Brenneroberfläche ein dünner Rußbelag niedergeschlagen. Außerdem bildeten sich am Brennerrand ca. 5 mm hohe "Rußbäumchen". Da der Brenner auf negativem Potential lag, wurde also eine geringe Menge positiv geladener Rußteilchen durch die Oxidationszone hindurch auf den Brenner heruntergezogen. Die Bildung der "Rußbäumchen" am Brennerrand ist durch elektrische Spitzenwirkung zu erklären.

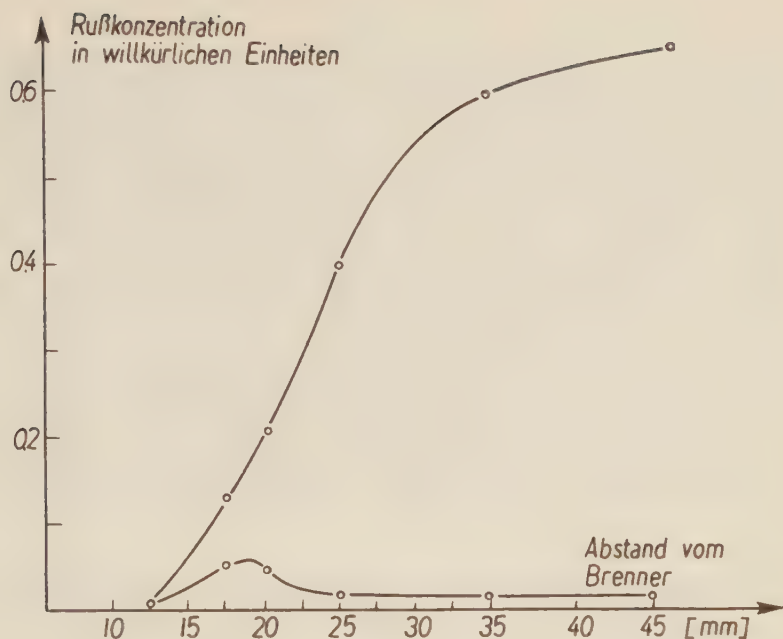


Abb. 14

Rußkonzentrationsprofile einer ungestörten Flamme und einer Flamme im elektrischen Feld. Druck: 20 Torr, Mischungsverhältnis: 1,25, Strömungsgeschwindigkeit: 50 cm/sec.

Ein wesentlich aufschlußreicheres Ergebnis erbrachte die Messung der Rußkonzentration in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner, die mit und ohne Feldeinwirkung bestimmt wurde. Die beiden Kurven sind in der Abbildung 14 dargestellt.

Die obere Kurve ohne Feldeinfluß zeigt den bekannten Verlauf (8), wonach in einer Höhe von 12,5 mm über dem Brenner die Rußbildung einsetzt und dann in einem Bereich bis zur Höhe von 35 mm stark ansteigt. Anschließend nimmt die Ruß-

konzentration weniger stark zu und erreicht bei ca. 45 mm Höhe über dem Brenner einen konstanten Wert, d.h. hiernach wird kein neuer Ruß mehr gebildet und die bisher gebildete Rußmenge bleibt erhalten. Einen völlig anderen Verlauf zeigt die untere Kurve, die den Rußbildungsprozess unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes darstellt. Nach wesentlich schwächerem Anstieg der Rußkonzentration im Bereich zwischen 12,5 mm und 17 mm Höhe über dem Brenner erreicht sie zwischen 17,5 mm und 20 mm ein Maximum. Anschließend zeigt sich ein Abfallen der Rußkonzentration mit einer dem Anstieg ähnlichen Steigung. Von 25 mm Höhe an senkt sich die Rußkonzentration langsamer auf einen konstanten Wert, den sie zwischen 35 mm und 45 mm Höhe beibehält.

Die Annahme, daß im Bereich der abnehmenden Rußkonzentration, d.h. in dem Bereich der Flamme, wo normalerweise die Rußbildung noch voll in Gang ist, jetzt unter dem Einfluß des elektrischen Feldes irgendein Zerfall des bis dahin gebildeten Rußes stattfindet, kann zur Erklärung des Maximums wohl ohne weiteres ausgeschlossen werden. Eine andere Annahme, wonach ein elektrisches Feld auf die Entstehung der Rußteilchen insgesamt hemmend einwirkt, etwa dadurch, daß Molekülonen entscheidend am Mechanismus der Rußkeimbildung beteiligt sind und unter dem Feldeinfluß die Anzahl der Rußkeime vermindert wird, könnte zwar den schwächeren Anstieg der Rußmenge, nicht aber den nachfolgenden Abfall, erklären.

Im Zusammenhang mit der Beobachtung, daß sich bei längerer Feldeinwirkung auf dem negativ geladenen Brenner ein Rußbelag bildet, kann zur richtigen Deutung des Kurvenverlaufs folgendes angenommen werden: Im Verlauf der Rußbildung muß eine große Zahl der entstehenden Rußteilchen positive Ladung erhalten und unter dem Einfluß des Feldes zur Kathode

hin, daß heißt in die Oxidationszone hinein gezogen werden. Infolge ihrer relativ geringen Driftgeschwindigkeit dem Gasstrom entgegen, sind sie der Einwirkung der Oxidationszone intensiv ausgesetzt und werden dadurch abgebaut. Unter den hier vorliegenden Bedingungen bildet der Kohlenstoff im "jungen" Ruß noch keine stabile Phase. Jedoch kann nicht die gesamte Rußmenge von vorne herein positiv geladen sein. Ein gewisser Teil erhält seine Ladung erst in dem Bereich der Flamme, in dem die Rußkonzentration wieder abnimmt. Hier muß die aufgeladene und aus diesem Bereich abwandernde Rußmenge größer sein als die im Gasstrom zugeführte, elektrisch neutrale Rußmenge und die neugebildete, neutral bleibende Rußmenge zusammengekommen. An der Stelle des Maximums müssen die beiden Teilmengen gleich groß sein.

Ein geringer Teil der Rußpartikel erhält wahrscheinlich infolge von Mehrfachionisation eine so hohe Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld, daß dadurch eine vollständige Verbrennung in der Oxidationszone verhindert wird.

Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien

Näheren Aufschluß darüber, auf welche Weise die Rußteilchen ionisiert werden, sollte die Messung von Strom-Spannungs-Kurven an rußenden Flammen erbringen. Aus den bereits früher angegebenen Gründen wurde hierzu eine Schutzring-Elektrode verwendet. Bei der Darstellung der Kurven wurde nur der von dem Innenteil der Schutzringanordnung aufgenommene Strom berücksichtigt. In der Abbildung 15 ist eine typische Kurve in halblogarithmischer Auftragung wiedergegeben. Ihr Verlauf und die dabei auftretenden Erscheinungen sollen näher

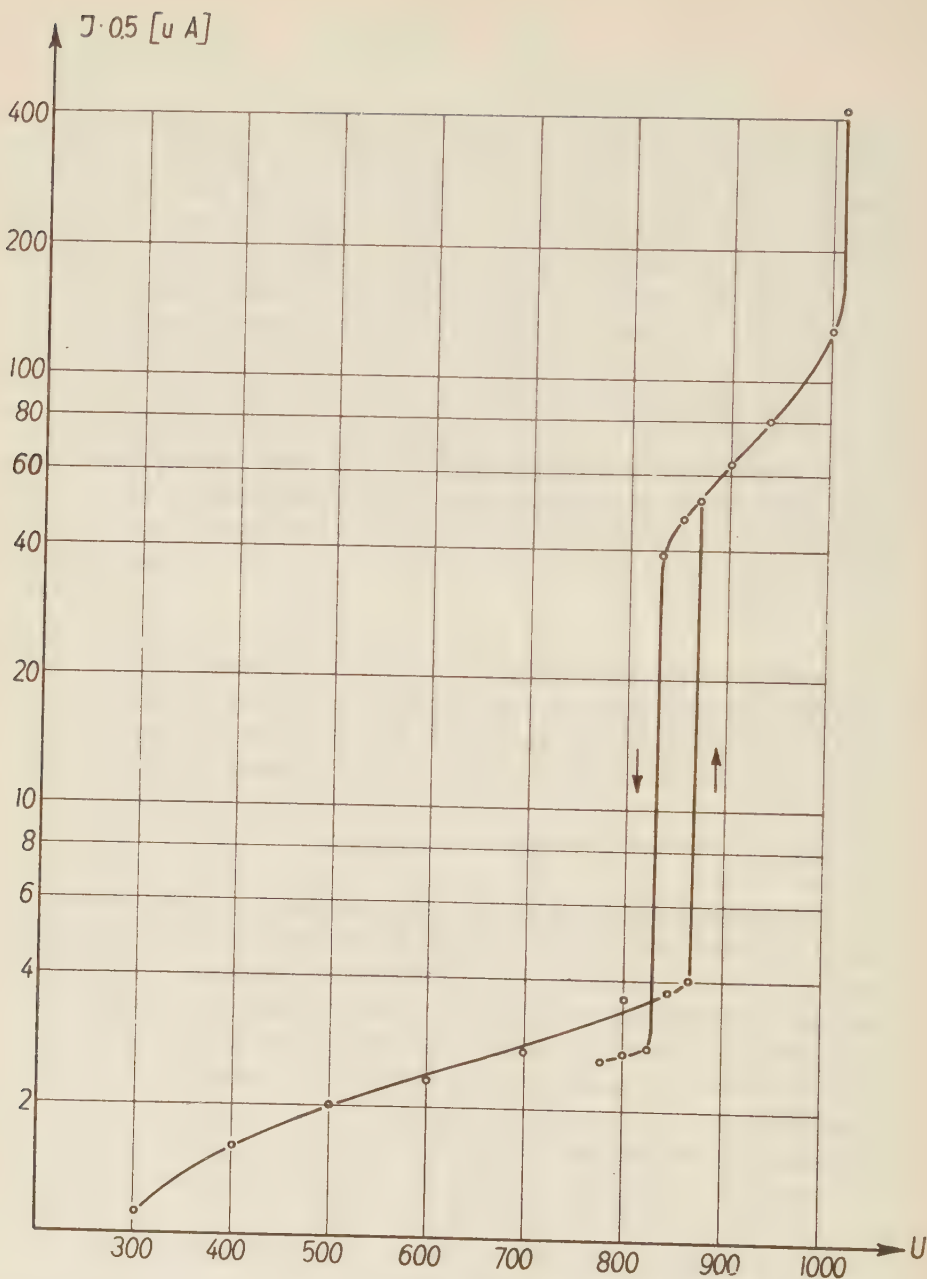


Abb. 15

Strom-Spannungs-Kennlinie einer rußenden Flamme. Versuchsbedingungen: Druck 30 Torr, Mischungsverhältnis: 1,3, Strömungsgeschwindigkeit: 52,5 cm/sec

besprochen werden. Zunächst findet man zwischen 300 und 850 V einen schwachen Anstieg des Stromes, der nahezu proportional zur Spannung verläuft. Zwischen 600 und 850 V beobachtet man dabei an der Flamme eine leichte Abnahme des Rußleuchtens. Jenseits von 850 V erfolgt ein scharfer Anstieg des Stromes auf etwa den zehnfachen Wert und gleichzeitig hiermit setzt das Rußleuchten im Innern der Flamme aus. Erniedrigt man hiernach wieder die Spannung, so sinkt zunächst der Strom nur wenig. Etwa 50 V unterhalb der Sprungspannung erfolgt dann ein Stromabfall der gleichen Größe wie der vorherige Stromanstieg. Die Kennlinie zeigt in diesem Teil eine deutliche Hysteresisschleife. Erhöht man nach dem starken Stromanstieg die Spannung weiter, erfolgt bis etwa 1000 V ein mäßiges Ansteigen des Stromes. Nach wiederum scharfem Anstieg zündet bei 1010 V eine reguläre Gasentladung. Für das hier beschriebene Verhalten läßt sich folgende Erklärung angeben: Ein gewisser Teil der Rußpartikel ist z.B. durch Thermoionisation positiv geladen. Bei einer Spannung oberhalb von 600 V reicht die Feldstärke aus, um sie in die Oxidationszone zu ziehen, wo sie verbrennen. Dieser Vorgang ist als schwaches Abnehmen des Rußleuchtens zu beobachten. Oberhalb einer kritischen Spannung können die in der Oxidationszone bei der Chemi-Ionisation freiwerdenden Elektronen im elektrischen Feld genügend Energie aufnehmen, um Rußteilchen zu ionisieren. Die dabei gebildeten neuen Ladungsträger können weitere Rußpartikel ionisieren, bis nahezu der gesamte Ruß positiv geladen ist und in die Oxidationszone wandern kann. Dabei verlöscht das Rußleuchten im Flammenkern. Das Freiwerden der Sekundärelektronen bewirkt den starken Anstieg des Stromes. Dieser Vorgang ist der Zündung einer Gasentladung sehr ähn-

lich. Wie bei jeder Gasentladung hört dieser Prozeß bei einer Spannungserniedrigung nicht sofort auf. Die Löschspannung liegt deutlich unter der Zündspannung. Dies zeigt die Hysteresisschleife in der Kennlinie.

Im Gegensatz zu einer regulären Gasentladung entstammen die für den Sekundärprozeß notwendigen Elektronen nicht der Kathode, sondern werden von der Flamme selbst geliefert. Positive Ionen kommen als Stoßpartner für den Sekundärprozeß nicht in Frage, da sie zu einer Entladung mit ausgeprägtem Kathodenmechanismus führen würden. Diese Entladungsform tritt aber erst bei wesentlich höheren Spannungen auf. Die Elektronen sind auch gegenüber den Ionen bei der Energieaufnahme aus dem elektrischen Feld wesentlich begünstigt. Infolge ihrer etwa fünffach größeren freien Weglänge und dadurch, daß sie wegen ihrer geringen Masse bei elastischen Stößen mit Molekülen nur wenig Energie verlieren, erlangen sie eher den für eine Ionisierung nötigen Energiebetrag.

Die hier beschriebene Form einer Vorentladung (Townsend-Entladung), die nicht kontinuierlich in eine reguläre Entladung übergeht, sondern, wie die Charakteristik zeigt, deutlich davon getrennt ist, wird durch die niedrige Ionisationsenergie der Rußteilchen möglich. Sie beträgt etwa 4 eV (10). Sie liegt damit noch unter der Austrittsarbeit des Graphits, die mit 4,65 eV angegeben wird. Dies erklärt sich durch den großen Gehalt an freien Radikalen im "jungen" Ruß, der durch Spinresonanz-Messungen nachgewiesen wurde (11). Die Ionisationsenergie des Rußes liegt somit deutlich unter den Werten der übrigen Bestandteile der Flamme. Damit kann der beobachtete Effekt auftreten, bevor eine reguläre Gasentladung einsetzt.

Einen völlig anderen Verlauf zeigen die Kennlinien bei nicht rußenden Flammen. In der Abbildung 16 sind vier Beispiele bei unterschiedlicher Gemischzusammensetzung wiedergegeben. Keine der Kurven zeigt einen Stromsprung, der unabhängig von der Zündung einer regulären Gasentladung erfolgt. Der Anlaufstrom ist um mindestens eine Größenordnung höher als bei rußenden Flammen. Die beiden oberen Kurven zeigen keinen Sättigungsstrom. Offensichtlich liefert die Flamme soviel Ladungsträger, daß Sekundärionisation einsetzt, bevor die Feldstärke einen für den Sättigungsstrom genügend hohen Wert erreicht. Die dritte Kurve, die zu einer Flamme mit dem Mischungsverhältnis $C_2H_2/O_2 = 0,8$ gehört, zeigt anscheinend einen Sättigungsstrom. Es ist jedoch nicht zu entscheiden, ob diese Sättigung reell ist oder als Übergang von der oberen monoton ansteigenden Kurve zu der unteren Kurve mit ihrem ausgeprägten Minimum aufzufassen ist.

Die Bildung von Polyacetylenen, die in dem hier betrachteten Bereich des Mischungsverhältnisses einsetzt, kann vielleicht mit dem Auftreten des Minimums in Zusammenhang gebracht werden. Es besteht die Möglichkeit, daß Polyacetylene bei einer bestimmten Energie stoßender Elektronen mit diesen negative Ionen bilden. Die damit verbundene Abnahme der Beweglichkeit negativer Ladungsträger kann zu einer Abnahme des Stromes bei steigender Spannung führen. Der mit zunehmendem Brennstoffgehalt im Frischgas abnehmende Strom und die Verschiebung der Zündspannung zu höheren Werten ist eine Folge der bereits in der Einleitung behandelten Abnahme der Chemi-Ionisation in der Flamme bei abnehmendem Sauerstoffgehalt.

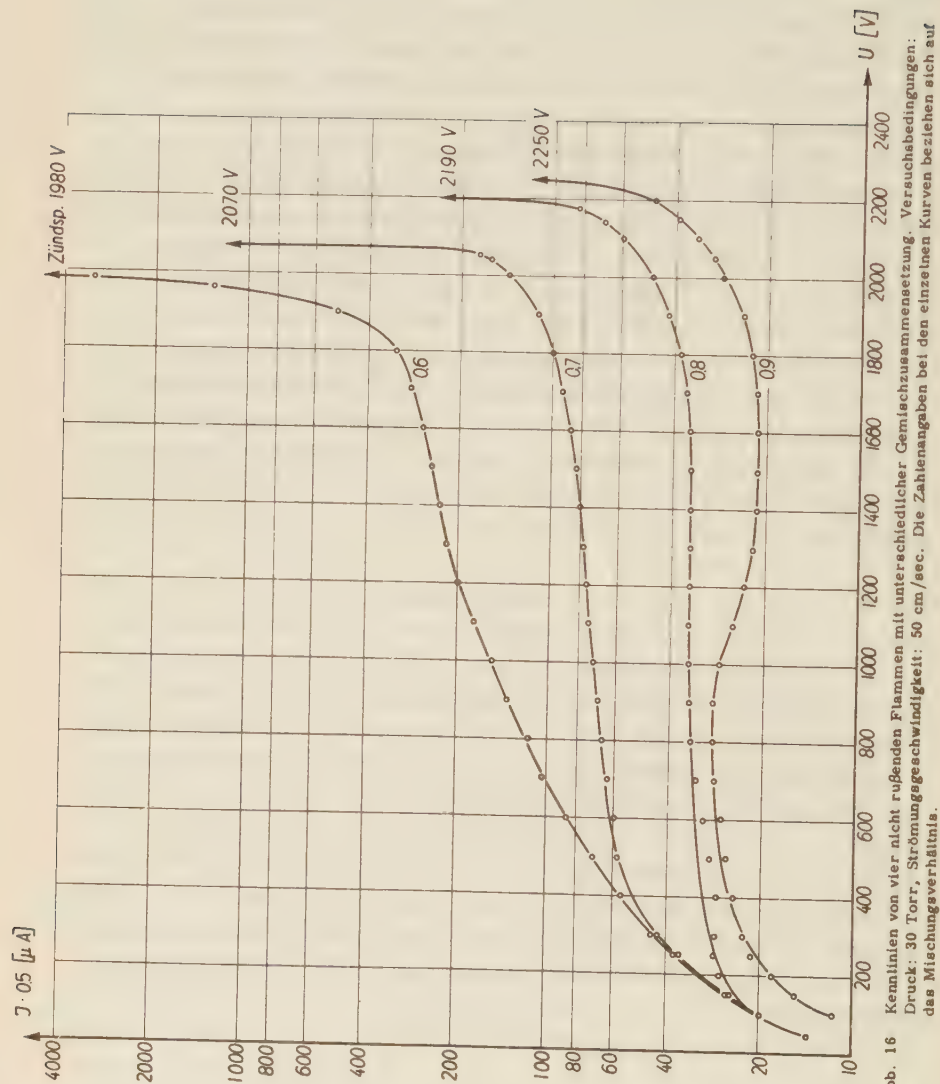


Abb. 16 Kennlinien von vier nicht rußenden Flammen mit unterschiedlicher Gemischzusammensetzung. Versuchsbedingungen: Druck: 30 Torr, Strömungsgeschwindigkeit: 50 cm/sec. Die Zahlenangaben bei den einzelnen Kurven beziehen sich auf das Mischungsverhältnis.

In der Abbildung 17 sind die Entladungscharakteristiken von vier rußenden Flammen mit Mischungsverhältnissen C_2H_2/O_2 zwischen 1,0 und 1,3 wiedergegeben. Alle vier Beispiele zeigen den für rußende Flammen charakteristischen Stromsprung. Sie unterscheiden sich stark voneinander, und auch die zugehörigen Flammen verhielten sich im elektrischen Feld unterschiedlich. Bei der schwach rußenden Flamme mit der Gemischzusammensetzung 1,0 war ab 500 V das mit steigender Spannung abnehmende Rußleuchten sehr ausgeprägt. Bei einer Spannung von 1000 V zeigt die Flamme im Inneren noch mäßiges Rußleuchten. Beim Erreichen der Sprungspannung konnte eine erneute, plötzliche Verminderung des Rußleuchtens hauptsächlich im Flammenrand beobachtet werden. Die zur Gemischzusammensetzung 1,1 gehörige Kurve zeigt zwei weit auseinanderliegende Sprungpunkte. Der erste Sprung bei 480 V tritt zusammen mit dem fast vollständigen Aufhören des Rußleuchtens im Flammeninneren auf. Der zweite Sprung bei 1030 V erfolgt zusammen mit einer Abnahme des Rußleuchtens im Flammenrand, ähnlich wie im ersten Beispiel. Die Zündung einer regulären Gasentladung trat hierbei jedoch noch nicht auf.

Der Verlauf der dritten Kurve (Mischungsverhältnis 1,2) ist dem in Abbildung 15 wiedergegebenen Beispiel sehr ähnlich. Auch das Verhalten der Flamme unterschied sich nicht von dem schon besprochenen Beispiel. Die an einer Flamme mit dem Mischungsverhältnis von 1,3 gemessene Kennlinie hat einen bis zu hohen Spannungswerten nur geringen Stromanstieg. Dann aber ergibt sich bei 1635 V ein sehr starker Stromsprung. Jenseits der kritischen Spannung ließ zwar das Rußleuchten plötzlich nach, aber das Flammeninnere behielt noch eine größere Leuchtdichte als in den vorher besprochenen Flammen.

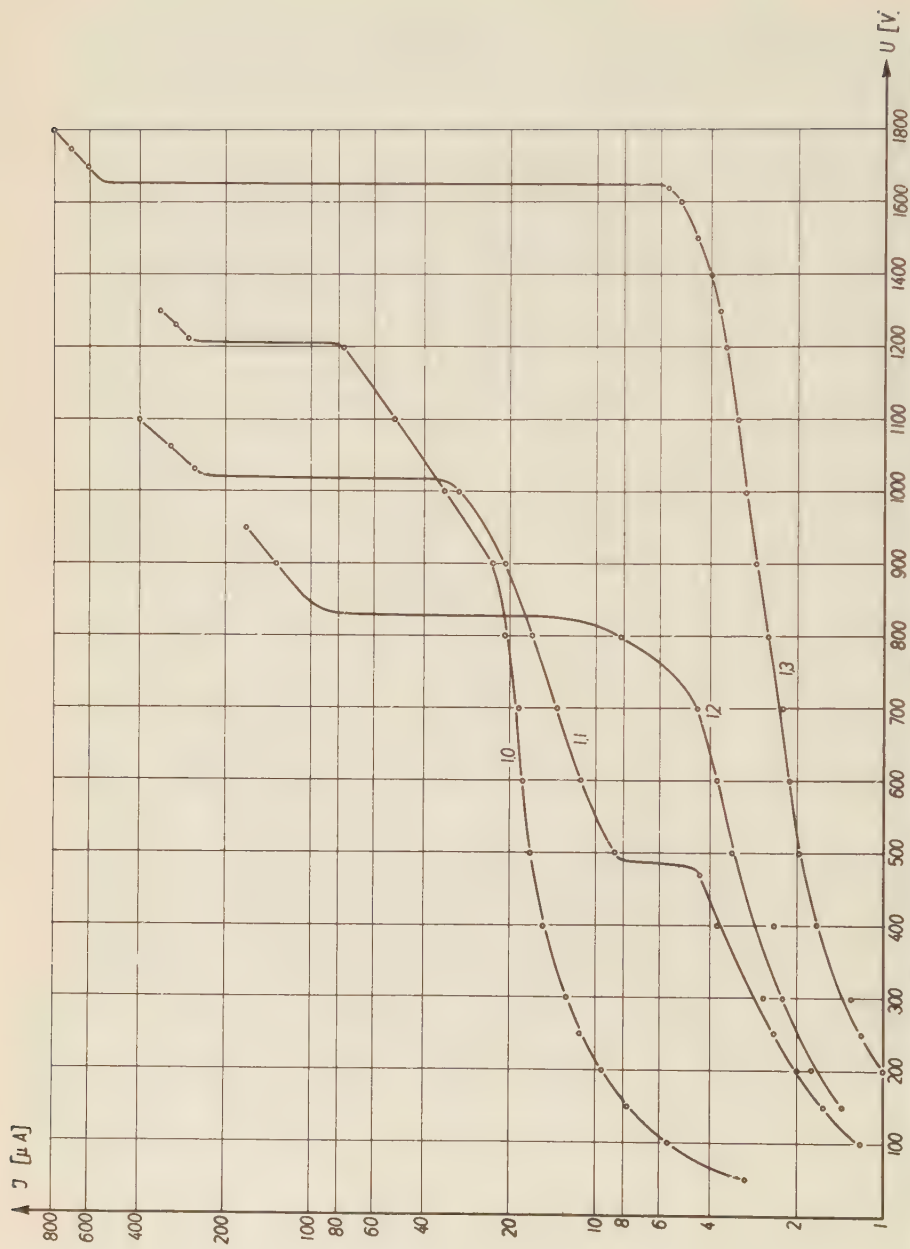


Abb. 17 Kennlinien von vier rußenden Flammen mit unterschiedlicher Gemischzusammensetzung. Versuchsbedingungen: Druck: 30 Torr, Strömungsgeschwindigkeit: 50 cm/sec. Die Zahlenangaben bei den einzelnen Kurven beziehen sich auf das Mischungsverhältnis.

Das langsame Nachlassen des Rußleuchtens unterhalb von 1600 V war kaum zu beobachten. Zusätzlich zeigte sich zwischen 1200 und 1600 V eine Deformation der Flamme, wobei ihr unterer Teil einige Millimeter verbreitert wurde.

Zur Erklärung der Unterschiede im Verlauf der einzelnen Kurven muß das Zusammenwirken zweier Ursachen betrachtet werden. Mit steigendem C_2H_2/O_2 -Verhältnis nimmt die Anzahl der Chemi-Ionen ab, die Anzahl der leicht ionisierbaren Rußteilchen steigt jedoch. Für die Abnahme des Anlaufstromes ist allein das Nachlassen der Chemi-Ionisation mit fetter werdender Flamme ausschlaggebend. Eine Flamme mit dem Mischungsverhältnis 1,0 hat zwar eine hohe Primärionenkonzentration, aber nur eine geringe Konzentration der für die Sekundärionisation günstigen Rußteilchen. Daher hat die Sprungspannung den relativ hohen Wert von 1220 V. In einer Flamme mit dem Mischungsverhältnis 1,1 überwiegt der Einfluß der größeren leicht ionisierbaren Rußmenge den Einfluß der Abnahme der Primärionen. Der erste Stromanstieg erfolgt bei der niedrigen Spannung von etwa 500 V. Der zweite Stromsprung bei 1000 V erfolgt dann, wenn der Sekundärprozeß auf den rußreicheren Flammenrand übergreift. Erhöht man das C_2H_2/O_2 -Verhältnis im Frischgas, so verschiebt sich die Sprungspannung wieder zu größeren Werten hin. Die weitere Zunahme der Rußteilchen reicht nicht aus, um bei der ständigen Abnahme der Chemi-Ionisation ein Einsetzen des Stromanstiegs bei vergleichsweise niedriger Spannung zu bewirken. Die Höhe des Stromanstieges vergrößert sich mit zunehmender Rußmenge. Bei einer Flamme mit dem Mischungsverhältnis 1,3 erscheint der Stromanstieg erst bei 1650 V. Das nicht voll-

ständige Verlöschen des Rußleuchtens zeigt an, daß ein erheblicher Teil der Rußmenge neutral bleibt. Bei allen vier Kennlinien kann kein Sättigungsstrom beobachtet werden.

In der folgenden Versuchsreihe wurde der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit untersucht. In der Abbildung 18 sind die Kurven von fünf Flammen mit Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 50 cm/sec und 65 cm/sec dargestellt. Es wurde von dem schon behandelten Beispiel der stark rußenden Flamme mit dem Mischungsverhältnis 1,3 ausgegangen, die ein nur unvollständiges Aussetzen der Rußbildung bei einer kritischen Spannung von 1635 V zeigt.

Nach Messungen von U. Bonne (12) nimmt mit steigender Strömungsgeschwindigkeit die Rußbildung ab, während die Chemi-Lumineszenz zunimmt. Es kann daher angenommen werden, daß die Chemi-Ionisation ebenfalls zunimmt. Bei einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Flamme auf 52,5 cm/sec bewirkt die Abnahme der Rußkonzentration und die Zunahme der Primärionenbildung eine starke Verschiebung des Sprungpunktes zu niedrigen Spannungen hin; das Aussetzen der Rußbildung tritt wieder plötzlich und vollständig auf. Die für diese Verschiebung maßgeblichen Ursachen sind die gleichen, wie für die Verschiebungen der Kennlinien beim Übergang zu magereren Flammen, und die Änderung im Verlauf der Kennlinien erfolgt im gleichen Sinne wie dort. Auch die übrigen Kurven zeigen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit einen stärkeren Anstieg des Anlaufstromes infolge der zunehmenden Chemi-Ionebildung. Dies wirkt sich ebenfalls in einer Verschiebung des Stromanstieges zu niedrigeren

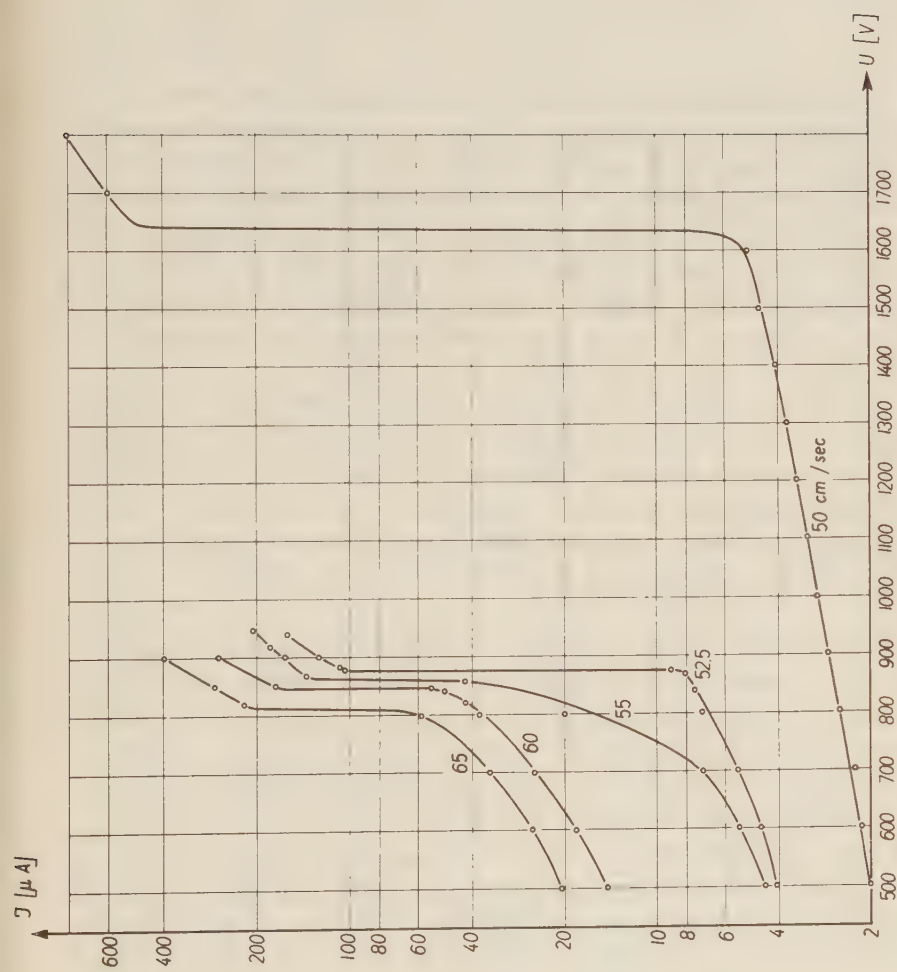


Abb. 18 Kennlinien von fünf ruhenden Flammen mit unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit. Versuchsbedingungen: Druck: 30 Torr, Mischungsverhältnis: 1, 3. Die Zahlenangaben bei den einzelnen Kurven beziehen sich auf die Strömungsgeschwindigkeit.

Sprungspannungen hin aus. Die Höhe des Stromanstieges fällt mit abnehmender Rußkonzentration. Alle Flammen zeigten im elektrischen Feld das typische Verhalten.

Die Entladungsvorgänge in Flammen sind in einer Hinsicht als unselbständige Entladungen aufzufassen, da der Stromtransport aufhört, wenn die Flamme als Ionenquelle erlischt. Jedoch ist die Ionenkonzentration so groß, daß kein Sättigungsstrom auftritt. Bevor die zur Sättigung notwendige Feldstärke bei niedrigen Drucken erreicht ist, setzt schon Sekundärionisation ein. Vor allem rußende Flammen zeigen somit wesentliche Merkmale einer selbständigen Entladung. Dadurch, daß die Bildung der Primärionen auf den Bereich der Oxidationszone beschränkt ist und nicht über den ganzen Raum homogen verteilt ist, ergeben sich zusätzliche Schwierigkeiten bei der Betrachtung dieser Vorgänge. Der Stromdurchgang durch Flammen stellt eine Mischform verschiedener Entladungsvorgänge dar, und deshalb ist es sehr schwer, eine anschauliche Vorstellung von dem Potentialverlauf und der Raumladungsverzerrung in der Flamme zu gewinnen.

Die Rußbildung in der positiven Säule einer Gasentladung bei umgekehrter Feldrichtung und im transversalen Feld konnte experimentell nicht untersucht werden. Jedoch soll eine mögliche Erklärung dieser Vorgänge angegeben werden. Nach Messungen von Homann enthalten auch gerade noch nicht rußende Flammen schon eine relativ hohe Konzentration von Polyacetylenen. Diese führen jedoch nicht zur Rußbildung. Wahrscheinlich ist die Konzentration der ebenfalls zur Rußbildung notwendigen Kohlenwasserstoff-Radikale im verbrannten Gas zu gering. Werden nun diese fehlenden Radikale in der positiven Säule einer Gasentladung zusätzlich gebildet, dann kann auch ein Rußbildungsprozeß ablaufen. Diese Erklärung ist experimentell jedoch noch nicht bestätigt.

Diskussion der Ergebnisse

Es wurde versucht, unter geeigneten Annahmen für die Ionisierung q und den Rekombinationskoeffizienten α eine Aussage über den Feldverlauf in der Flamme bei angelegter Spannung zu erhalten. Mit dieser Kenntnis ließe sich eine Strom-Spannungs-Kennlinie berechnen und mit dem gemessenen Verlauf vergleichen. Schon in dem einfachsten Fall einer unselbständigen Entladung, bei der die Erzeugung von Ionen über den ganzen Entladungsraum homogen verteilt ist und Diffusionsvorgänge vernachlässigt werden, sind nur Näherungslösungen zu erhalten. Einige Angaben über die Ableitung dieser Näherungsformeln sollen zeigen, warum sie auf Entladungsvorgänge in Flammen nicht anwendbar sind.

Bei einer bipolaren Strömung sei n_1 die Anzahl der pro Volumeneinheit vorhandenen negativen Ladungsträger und u_1 ihre Beweglichkeit. Die entsprechenden Größen der positiven Teilchen seien n_2 und u_2 . Die Größe q gibt an, wieviel Teilchen pro Zeiteinheit und Volumeneinheit neu gebildet werden. Mit dem Rekombinationskoeffizienten α gilt dann für die Zahl der durch Wiedervereinigung ausscheidenden Ladungsträger der Ausdruck $q - \alpha n_1 \cdot n_2$. Hiermit ergibt sich für die bipolare Strömung im Plattenkondensator folgendes Gleichungssystem:

$$j = eE \cdot (u_1 n_1 + u_2 n_2). \quad \text{Stromgleichung}$$

$$\operatorname{div} E = 4\pi e (n_1 - n_2). \quad \text{Poissonsche Gleichung}$$

$$q - \alpha n_1 n_2 = \operatorname{div}(n_1 u_1 E) = -\operatorname{div}(n_2 u_2 E) \quad \text{Trägerbilanzgleichung}$$

Wenn man aus diesem System n_1 und n_2 eliminiert, so läßt sich zwar eine Differentialgleichung für die gesuchte Funktion $E(x)$ gewinnen, aber das Ergebnis ist eine nicht lineare

Differentialgleichung zweiter Ordnung, die sich nicht integrieren läßt.

Unter Umgehung der Schwierigkeit, eine explizite Lösung für die Funktion $E(x)$ angeben zu müssen, sind Näherungslösungen für einfache Fälle abgeleitet worden. Hierbei wurde nur schwache Ionisierung und keine Neubildung von Teilchen durch Sekundärprozesse vorausgesetzt. Nimmt man sehr kleine Spannungen an, so wird die zwischen Ionisation und Wiedervereinigung sich einstellende Gleichgewichtskonzentration durch den Abtransport von Ladungen nur wenig gestört. Es ist also $n_1 = n_2 = n_0$ und aus $q = an_1n_2$ ergibt sich $n_0 = \sqrt{q/a}$. Die Stromgleichung lautet damit:

$$j = e(u_1 + u_2) \cdot \sqrt{q/a} \cdot E$$

Für das praktisch noch unverzerrte Feld setzt man $E = V/d$ an (d = Elektrodenabstand) und erhält damit einen Ausdruck für $j(V)$:

$$(I) \quad j = \frac{e(u_1 + u_2) \sqrt{q/a}}{d} \cdot V$$

Man erhält einen linearen Anstieg für j mit einer ohmschen Leitfähigkeit $s_0 = e \cdot (u_1 + u_2) \sqrt{q/a}$. Da für den Sättigungsstrom keine Rekombination mehr berücksichtigt zu werden braucht, erhält man die sehr einfache Beziehung $j = j_s = eqd$.

Für das Gebiet zwischen dem linearen Stromanstieg und der Sättigung erhält man aus dem Ansatz $j = eqd - ean^2d$ eine Interpolationsformel. Dieser Ansatz enthält die Annahme, daß in dem Zwischengebiet der wirklich fließende Strom sich zusammensetzt aus dem Sättigungsstrom $j = eqd$, vermindert um den Anteil am Strom ean^2d , den die durch Wiedervereinigung

ausgeschiedenen Ladungsträger, ihre Zahl ist an^2 , liefern würde. Außerdem wird hierbei auch die Raumladung und die Feldverzerrung vernachlässigt. Der Ausdruck für das Zwischengebiet lautet:

$$(II) \quad V = \frac{d}{s_0} \sqrt{\frac{j}{1 - j/j_m}}$$

Kennt man den Verlauf der Ionenkonzentration in einer Flamme ohne Feldeinwirkung, so sieht man leicht, daß die hier angegebenen Näherungen nicht zu verwenden sind. In der Abbildung 19 sind die von Calcote (1a) mit einer Langmuir-Sonde gemessenen Konzentrationsprofile einer Niederdruckflamme (33 Torr) wiedergegeben. Wie man erkennt, kann die Flamme nicht als quasineutral angesehen werden. Infolge der raschen Diffusion der Elektronen bleibt eine starke positive Raumladung zurück, daher wird sich auch bei schwachen Feldern schon eine erhebliche Verzerrung des Potentialverlaufes ergeben. Die bei der Ableitung der Gleichung (I) vorausgesetzten Bedingungen $E = V/d$ und $n = \sqrt{q/a}$ sind also sicherlich nicht erfüllt. Für die Gleichung (II) gelten diese Einschränkungen in gleichem Maße, da sie sich auf die Größe $s_0 = e \cdot (u_1 + u_2) \cdot \sqrt{q/a}$ auswirken. Weiterhin kann auch das Verhältnis j/j_m nicht bestimmt werden, da an rußenden Flammen kein Sättigungsstrom beobachtet wurde.

Auch andere Näherungsverfahren sind ähnlich angelegt wie das hier beschriebene. Sie beseitigen nicht die Schwierigkeit, die in dem Vorhandensein einer Raumladung in der Flamme auch ohne angelegtes Feld begründet ist. Ein vielleicht gangbarer Weg zur Lösung des hier vorliegenden Problems wäre es, den Feldverlauf aus Teilstücken zusammenzusetzen, ihn innerhalb eines jeden Teiles durch eine geeignet gewählte Funktion an-

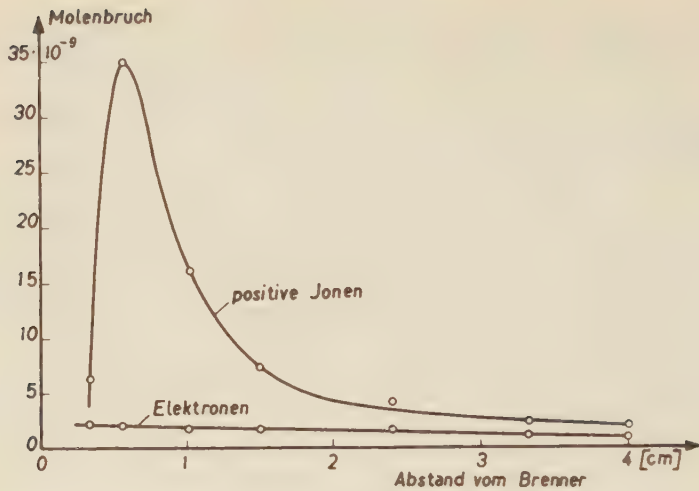


Abb. 19

Konzentrationsprofile der positiven Ionen und Elektronen in einer Niederdruckflamme nach Calcote (Druck: 30 Torr)

zunähern, und damit das vorgegebene Gleichungssystem zu lösen. Bevor ein solches Verfahren begonnen würde, müßte man jedoch den Potentialverlauf in der Flamme experimentell bestimmt haben, um Anhaltspunkte für die Auswahl geeigneter Teilfunktionen zu bekommen. Die Messung des Feldverlaufes mit Sonden bereitet bei rußenden Flammen wahrscheinlich einige Schwierigkeiten. Die Ionenkonzentration in rußenden

Flammen ist nämlich wesentlich niedriger als in stöchiometrischen Flammen, so daß die Empfindlichkeit der Meßmethode entsprechend gesteigert werden muß. Ferner kann die Rußablagerung auf der Sonde zu falschen Resultaten führen, da von "jungem" Ruß leicht Elektronen abgegeben werden, die eine Sonde mit einer störenden Raumladungsschicht umgeben. Auch die Bildung von Karbiden in der rußenden Flamme kann sich störend auswirken.

Die Erklärung für die Abnahme der Rußkonzentration in einer Flamme unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes soll nochmals kurz zusammengefaßt werden. Die aus einem Chemi-Ionisationsprozeß in der Oxidationszone hervorgehenden Elektronen können aus dem elektrischen Feld genügend Energie aufnehmen, um Rußteilchen positiv zu ionisieren. Die positiv geladenen Rußteilchen werden in die Oxidationszone gezogen, wo sie verbrennen. Dies ist als Abnahme des Rußleuchtens zu beobachten. Bei der Ionisation der Rußteilchen freiwerdende Sekundärelektronen bewirken einen in der Strom-Spannungskennlinie auftretenden starken Stromanstieg, der nur an russenden Flammen beobachtet wurde. Der Vorgang ist der Zündung einer Gasentladung sehr ähnlich, wobei jedoch aus der Kathode keine Elektronen zur Aufrechterhaltung der Entladung ausgelöst werden. Diese werden von der Flamme selbst geliefert.

Aus dieser Erklärung ergibt sich zunächst, daß der Vorgang nur dann ablaufen kann, wenn der Brenner als Kathode geschaltet ist. Ist der Brenner positiv gepolt, so werden die Elektronen ins Frischgas gezogen; sie können also auch nicht mit Rußteilchen zusammenstoßen und diese ionisieren. Hiermit übereinstimmend wurde auch keine Veränderung der Rußbildung

bei "falscher" Feldrichtung beobachtet.

Die Einwirkung des elektrischen Feldes greift nicht in die Rußbildung unmittelbar ein, sondern erstreckt sich auf den schon mehr oder weniger fertig gebildeten Ruß. Die Konzentrationsverhältnisse der Polyacetylene und Kohlenwasserstoffradikale werden daher durch den Feldeinfluß nicht verändert. Dies zeigten auch die massenspektrometrischen Messungen.

Die Abnahme der in der Flamme gebildeten Primärelektronen und die Zunahme der Rußkonzentration führen dazu, daß an stark rußenden Flammen das Aussetzen des Rußleuchtens nicht mehr zu beobachten ist. Bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit steigt die Zahl der Primärionen, so daß in dem anschließenden Sekundärprozeß wieder fast alle Rußteilchen ionisiert werden und der Effekt wieder beobachtbar wird. Umgekehrt muß mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit unterhalb einer Grenze der Rückgang des Rußleuchtens nicht mehr zu finden sein, was ebenfalls mit der Beobachtung übereinstimmt.

Diese Zusammenfassung zeigt, daß die anfänglich verwickelte Vielfalt der unterschiedlichen Einflüsse auf das Abnehmen der Rußkonzentration unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes durch die angegebene Erklärung für diesen Vorgang sich befriedigend deuten läßt.

Die Annahme, daß Ionen bei der Rußbildung eine wesentliche Rolle spielen, steht im Gegensatz zu der Beobachtung, daß bei einer Feldrichtung (Brenner positiv), die mehr Ionen in die Rußbildungszone bringt, eine Zunahme der Rußbildung oder eine Verschiebung der Rußzone auch an schwach rußenden Flammen nicht zu beobachten war.

Hat bei der richtigen Feldrichtung (Brenner negativ) die angelegte Spannung den kritischen Wert, bei der die Rußbildung aussetzt, so bringt eine geringe Druckerhöhung von 30 auf 32 Torr die Rußbildung genau so plötzlich wieder in Gang, wie sie vorher aufgehört hatte. Die Sekundärentladung ist durch Zunahme der Rekombination bei der Druckzunahme erloschen. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß der Potentialverlauf in der Flamme durch die geringe Druckzunahme so stark geändert wurde, daß die örtliche Feldstärke in der Flamme, die vorher ausreichend hoch war, um die relativ schweren positiv geladenen Rußteilchen in die Oxidationszone zu ziehen, jetzt nicht mehr groß genug ist, um die vergleichsweise leichten positiven Ionen von der Rußbildungszone fernzuhalten. Das Wiedereinsetzen der Rußbildung, obwohl die Rußbildungszone nahezu frei von positiven Ionen ist, zeigt, daß Ionen bei der Rußbildung unter den hier angewandten Bedingungen keine Rolle spielen.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- 1) Calcote, H.F., Third Symp. on Comb. Williams and Wilkins Publishers, Baltimore, Md., 245 (1949)
- 1a) Calcote, H.F. in "Ionization in High-Temperature Gases", 130 Herausgeber Kurt E. Shuler; John B. Fenn Academic Press, New York, London 1963
- 2) van Tiggelen, A., Ion Identification in Flames, 254-255 Seventh Symp. on Comb. Oxford 1958
The Butterworth Scientific Publications London 1959
- 3) Sugden, T.M. Seventh Symp. on Comb. Oxford 1958
The Butterworth Scientific Publications London 1959
- 4) Deckers, J., Seventh Symp. on Comb. Oxford 1958
The Butterworth Scientific Publications London 1959
- 5) Sugden, T.M., Ninth Symp. on Comb. 638 (1962)
Academic Press, Inc. New York 1963
- 6) Gaydon, A.G. und Wolfhard, H.G., "Flames"
Chapman and Hall London, 2. Auflage, 310 (1960)
- 7) Weinberg, F.J., Proc. of Royal. Soc. A 291 192 (1966)
- 8) Homann, K.H. und Wagner, H.Gg., Ber. Bunsenges. physik. Chemie 69 20 (1965)
- 9) Bonne, U. und Wagner, H.Gg., Ber. Bunsenges. physik. Chemie 69 35 (1965)
- 10) Wagner, H.Gg., private Mitteilung
- 11) Hoyer mann, K.H., unveröffentlichte Messungen
- 12) Bonne, U., unveröffentlichte Messungen

Lebenslauf

Am 3. Januar 1930 wurde ich als fünftes Kind des Schuhfabrikanten Wilhelm Otterbeck und seiner Ehefrau Josefine, geb. Luft, in Mülheim a.d. Ruhr geboren. Von Ostern 1936 bis zum Herbst 1941 besuchte ich dort die Volksschule in Mülheim-Saarn. Da mein Vater seine Firma nach Kervenheim im Kreis Geldern verlegt hatte, zog unsere Familie dorthin. Vom Herbst 1941 bis zum Herbst 1944 besuchte ich die Rektoratsschule in Kvelaer bis zur Versetzung in die Untertertia. Danach wurde die Schule wegen beginnender Kämpfe im Bereich der deutsch-holländischen Grenze geschlossen. Im Februar 1945 verließ unsere Familie Kervenheim, weil schwere Kampfhandlungen im Bereich unseres Wohnortes bevorstanden. Wir zogen zurück nach Mülheim-Ruhr. Nach dem Ende des Krieges begann in Mülheim im Herbst 1945 wieder der Schulunterricht. Ich konnte in die Obertertia des Naturwissenschaftlichen Gymnasiums aufgenommen werden. An dieser Schule legte ich im März 1951 die Reifeprüfung ab. Nach bestandener Aufnahmeprüfung erhielt ich an der Universität Göttingen die Zulassung zum Physikstudium für das Sommersemester 1951. Im Sommer 1953 verstarb mein Vater nach einem Autounfall. Am 3.11.1954 legte ich die Diplomvorprüfung an der Universität Göttingen ab. Im Sommer 1957 begann ich meine Diplomarbeit mit dem Thema: "Eine Versuchsanordnung zur Spektroskopie im langwelligen Ultrarot zwischen 40 und 140 μ ". Mein Diplomvater war Professor Dr. R. Mannkopff. Nach dem Tod meines ältesten Bruders, 1958, ebenfalls nach einem Autounfall, und dem Tod meiner Mutter wurde ich im Herbst 1959 persönlich haftender Komplementär der elterlichen Firma. Ich erhielt die Genehmigung, ohne weiterhin immatrikuliert zu sein, neben der Mitarbeit in der Geschäftslei-

tung unserer Firma, meine Diplomarbeit zu Ende zu führen. Nach mehreren Unterbrechungen konnte ich diese Arbeit im Mai 1961 abschließen und am 20. Juli 1961 meine Diplomprüfung ablegen. Nach anschließender Tätigkeit in der eigenen Firma kehrte ich im Herbst 1963 zurück an die Universität Göttingen und erhielt im Institut für Physikalische Chemie, unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Jost, eine Doktorarbeit über: "Die Beeinflussung der Rußbildung an Acetylen-Sauerstoff-Flammen durch elektrische Felder." Am 24. Juli 1964 heiratete ich in Köln die Studienreferendarin Roswitha Brocke, Tochter des Dipl.-Ing. E.H. Brocke und seiner Ehefrau Maria, geb. Sonnhalter. Im Mai 1966 konnte ich meine Doktorarbeit abschließen.

